

再使用型ロケットエンジンの再生冷却に影響する冷却材の化学的挙動に関する研究

著者	笹山 容資
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第324号
研究科・専攻	工学研究科・航空宇宙システム工学専攻
学位授与年月日	2012-03-23
URL	http://hdl.handle.net/10258/1174

再使用型ロケットエンジンの再生冷却に
影響する冷却材の化学的挙動に関する研究

**Study on Chemical Behavior Effect of the Coolant on
Regenerative Cooling of the Clean Rocket Engine**

笹山 容資

目次

第 1 章	序論	1
1-1	現在の宇宙輸送システム	1
1-2	将来の宇宙輸送システムの展望	2
1-3	再使用型クリーンロケットエンジンの燃料選定	3
1-4	LNG 及び BE 利用に適した宇宙輸送システム	4
第 2 章	研究課題と目的	6
2-1	再生冷却に与えるコーキングの影響	6
2-2	再生冷却に与えるサルファアタックの影響	7
2-3	研究目的	10
2-4	本論文の構成	11
第 3 章	コーキング現象の解明	12
3-1	解明手法	12
3-2	実験装置	13
3-3	実験条件及び分析項目	14
3-4	コーキング実験結果	17
3-4-1	CH ₄ 熱分解特性	17
3-4-2	C ₃ H ₈ 熱分解特性	18
3-4-3	BE 熱分解特性	19
3-5	コーキング分析結果	21
3-5-1	ガス成分の特定	23
3-5-2	外観観察	24
3-5-3	質量変化測定	27
3-5-4	表面組成評価	30
3-5-4-1	表面観察	30
3-5-4-2	EPMA 分析（表面組成特定）	35
3-5-4-3	EPMA 分析（組成分布評価）	39
3-5-5	表面結晶構造評価	46
3-5-6	内部結晶構造評価	52

3-5-7	コーキング厚さ計測	59
3-5-8	熱伝導率評価	61
3-6	熱分解反応機構の考察	62
3-6-1	CH ₄ 熱分解反応機構	62
3-6-2	C ₃ H ₈ 熱分解反応機構	62
3-6-3	BE 熱分解反応機構	64
3-7	LNG 熱分解素反応解析	65
3-8	実機エンジン環境との比較	67
3-8-1	LNG に対する比較	67
3-8-2	BE に対する比較	68
3-9	コーキング抑制手法の実証	69
3-9-1	抑制手法の提案	69
3-9-2	実証結果	69
3-10	コーキング研究成果のまとめ	71
3-10-1	CH ₄ 熱分解特性	71
3-10-2	C ₃ H ₈ 熱分解特性	71
3-10-3	BE 熱分解特性	72
3-10-4	コーキング抑制手法の実証	72
3-10-5	コーキングが再生冷却に与える影響	72
3-10-6	コーキングを回避する設計指針	72

第4章 サルファアタック現象の解明 73

4-1	LNG サルファアタックの解明	73
4-1-1	解明手法	73
4-1-2	実験装置	74
4-1-3	実験条件及び分析項目	74
4-1-4	サルファアタック実験結果	76
4-1-5	サルファアタック分析結果	79
4-1-5-1	外観観察	80
4-1-5-2	質量変化測定	81
4-1-5-3	表面組成評価	82
4-1-5-3-1	EPMA 分析（表面組成特定）	82
4-1-5-3-2	EPMA 分析（組成分布評価）	83
4-1-5-4	表面結晶構造評価	86

4-1-5-5	内部結晶構造評価	89
4-1-5-6	金属硫化物析出厚さ測定（カソード還元）	93
4-1-5-7	機械的強度評価	94
4-1-6	H ₂ S と CH ₃ SH によるサルファアタックの比較	95
4-1-6-1	金属との反応性	95
4-1-6-2	分析結果の比較	96
4-1-7	サルファアタック反応機構	98
4-1-7-1	H ₂ S 反応機構	98
4-1-7-2	CH ₃ SH 反応機構	99
4-1-8	サルファアタック抑制手法の実証	100
4-1-8-1	サルファアタック抑制手法の提案	100
4-1-8-2	金メッキによるサルファアタック抑制効果	100
4-1-8-3	金メッキを施した金属へのサルファアタック	102
4-1-8-4	金メッキを施した金属への Cu ₂ S の生成過程	105
4-2	流動環境におけるサルファアタック	107
4-2-1	評価方法	107
4-2-2	評価結果	107
4-3	BE サルファアタックの解明	110
4-3-1	解明手法	110
4-3-2	実験装置	110
4-3-3	実験条件及び分析項目	111
4-3-4	BE サルファアタック評価結果	111
4-3-5	実機環境との比較	113
4-4	サルファアタック研究成果のまとめ	113
4-4-1	LNG における H ₂ S, CH ₃ SH によるサルファアタック	114
4-4-2	金メッキによるサルファアタック抑制効果の実証	114
4-4-3	流動環境におけるサルファアタック評価	115
4-4-4	BE におけるサルファアタック評価	115
4-4-5	サルファアタックが再生冷却に与える影響	115
4-4-6	サルファアタックを回避する設計指針	115
第 5 章 再生冷却性能予測		116
5-1	計算モデル	116
5-2	再生冷却性能予測手法	117
5-3	再生冷却溝設計手法	118

5-4	再生冷却溝設計結果	119
5-5	再生冷却性能推算結果	121
5-6	高性能化の検討	123
5-6-1	予測手法	123
5-6-2	予測結果	124
5-7	再使用化の検討	125
5-7-1	検討手法	125
5-7-2	検討結果	127
第6章 研究成果の適用		129
6-1	ロケットエンジンへの適用	129
6-2	航空用エンジンへの適用	130
6-3	パワープラントへの適用	130
第7章 結言		131
APPENDIX		132
A	LNG 及び BE の熱分解吸熱反応燃料として利用検討	132
B	LNG/LOX, BE/LOX ロケットエンジン燃焼器の検討	133
B-1	設計指針	133
B-1-1	設計思想・要求項目	133
B-1-2	エンジンサイクルの選定	134
B-2	設計結果	137
B-2-1	理論性能推算	137
B-2-1-1	最適混合比 MR (O/F)	137
B-2-1-2	ノズル膨張比	138
B-2-1-3	エンジン理論性能推算結果	139
B-2-2	燃焼器内形状計算	140
B-2-2-1	燃焼器形状計算手法	140
B-2-2-2	燃焼器形状計算結果	142
B-2-3	推進剤噴射器の設計	144
B-2-3-1	推進剤噴射器エレメントタイプの選定	144
B-2-3-2	推進剤噴射器エレメントの設計手法	146

B-2-3-3	推進剤噴射器エレメント設計結果	146
B-2-3-4	推進剤噴射器エレメント配置検討	147
B-2-4	燃焼器構造設計	147
B-2-4-1	燃焼器厚み検討手法	147
B-2-4-2	燃焼器厚み検討結果	148
B-2-4-3	構造強度検討手法	148
B-2-4-3-1	相当応力計算手法	148
B-2-4-3-2	相当応力計算結果	149
B-2-4-3-3	衝撃熱応力計算手法	149
B-2-4-3-4	衝撃熱応力計算結果	150
B-2-4-3-5	熱疲労による破断繰返し数の検討結果	150
B-2-5	設計燃焼器の構成	151
C	ロケットエンジン燃焼器製造の課題に関する検討	153
C-1	検討内容	153
C-2	検討結果	153
参考文献		154
公表記録		157
謝辞		160

第 1 章 序論

1-1 現在の宇宙輸送システム

現在までの宇宙開発によって発展した技術は通信，リモートセンシング（測位・地球環境観測，気象情報，災害監視），地球資源探査，情報収集等の幅広い分野で利用され，地球環境の保全と防災，危機管理など現代社会において大きく貢献している．更に，宇宙環境の特徴（微小重力，高真空）を利用した新材料や生産技術等新たな技術の確立に向け，微小重力・高真空環境での物理・化学現象解明を目的とした研究開発が進められている．

我が国でも宇宙開発は活発に行われており，近年では小惑星探査機はやぶさにより世界初の小惑星からのサンプルリターン成功や，2009 年から宇宙ステーション補給機 HTV の運用開始等が注目されている．

これら宇宙開発の発展は人工衛星や実験機器を宇宙へ輸送する宇宙輸送システムによって支えられてきた．これは宇宙輸送システムの性能により宇宙へ輸送できる人材や物資の体積や重量が決定するためである．従って，宇宙輸送システムは宇宙開発でも最も基本的な基盤の一つと位置づけられ，盛んに研究開発されてきた．

従来の宇宙輸送システムは運用方法により使い捨て型と部分再使用型に大別される．使い捨て型は打ち上げごとに新たな機体を製造する形式である．一般的にロケットと呼称され，我が国では運用中の液体ロケットである H-IIA や H-IIB，現在開発中の次期固体ロケットのイプシロンが代表される．部分再使用型はスペースシャトルに代表されるように打ち上げ毎に機体の一部をメンテナンスし再使用する形式である．これら宇宙輸送システムに共通される問題としてコストが高く，十分な信頼性が得られていないことが挙げられる．この問題により宇宙開発では民間による需要が少なく，宇宙開発の発展を妨げる要因となっている．

現在の宇宙輸送システムの打ち上げコストは物資 1ton 当たり約 20～40 億円である．宇宙輸送システム利用者の多くは国の機関あるいは通信・放送を目的として企業である．宇宙開発の更なる進展に必要な多様な民間企業による事業展開を活性化するには，打ち上げ費用を現在の 1/10 にする必要があると提言されている¹⁾．

信頼性はロケットの打ち上げ成功率が航空機等の輸送システムと比較し，低いことが問題である．宇宙輸送システムの打ち上げ成功率は我が国を代表する H-IIA ロケットで 94.4%（18 回中 1 回の失敗），再使用型の有人宇宙輸送システムであるスペースシャトルで 98.5%（133 回中 2 回の大事故）である．一方，航

空機の事故発生率はアメリカ国家運輸安全委員会によると 0.0009%であり、非常に高い成功率を示している。従って、宇宙輸送システムの打ち上げ成功率は民間企業の人間や物資を積極的に輸送するにはリスクが高い。

また、近年の世界情勢として地球温暖化問題があり、この原因として人為的な温室効果ガスの増大、特に二酸化炭素増大の影響が大きいと考えられている。これに対し現在世界的に地球温暖化対策について議論されており、日本でも2010年3月に地球温暖化対策基本法案が施行され2020年までに温室効果ガスの排出量の25%削減目標を表明した。以上のような情勢の中、宇宙輸送システムは一度の打ち上げに多量の推進剤を製造・運用し、温室効果ガスを多く発生する。そのため将来の宇宙開発活性化の折には、環境負荷が増加しないよう環境負荷の低減を図らなければならない。

1-2 将来の宇宙輸送システムの展望

上述した現在の宇宙輸送システムの問題並びに世界情勢から、将来の宇宙輸送システムに求められるキーワードとして、低コスト、高信頼性、環境負荷の低減が挙げられる。これらキーワードを解決する次世代宇宙輸送システムとして再使用型クリーンロケットが有望視されている。しかしながら、実用化された再使用型宇宙輸送システムであるスペースシャトルは通常4~5ヶ月もかかる高額なメンテナンス費用が問題視されていた。そこで、次世代の再使用型ロケットには現在の航空機と同等のメンテナンスにより短期間で低コストに繰り返し打ち上げを実施できる必要がある。

しかしながら、再使用性や高信頼性を維持しつつ環境負荷を低減するためには、環境負荷の小さいクリーン推進剤を使用した再使用型クリーンロケットエンジンを開発する必要がある。

1-3 再使用型クリーンロケットエンジンの燃料選定

本研究では再使用型クリーンロケットエンジンの推進剤として最適なクリーン推進剤を見出すため、既存の液体ロケット燃料と液体ロケット燃料として利用可能と思われる燃料の比較検討を実施した。

各燃料の比較結果を表 1-1 に示す。同表より、既存の液体ロケット燃料はクリーン推進剤には適していない。この要因を以下にまとめる。

- 液体水素 (LH_2) は真空中比推力が燃料の中で最大であり、再使用性も良好である。しかし、沸点が約 20[K] の極低温流体で扱い難く、製造時に大電力を消費するため、二酸化炭素排出量は燃料の中で最大であり、運用コストが高く、環境負荷も大きい。
- RP-1 (ケロシン系燃料) は二酸化炭素排出量が最少で環境負荷が小さい。しかし、複数の炭化水素成分が混合されているため、燃焼時に多量の煤を発生しロケットエンジン燃焼器壁面が汚れるため、再使用性が良好ではなく、低コスト化が見込めない。また、化石燃料であるため自動車や発電プラントなどの他分野に利用されており、燃料の枯渇が問題となる。
- A-50 (ヒドラジン系燃料) は宇宙空間での良好な着火性や貯蔵性により、主に衛星推進系で利用されている。しかし、ヒドラジン系燃料は腐食性や毒性を有しており、信頼性や環境負荷の低減が見込めない。

以上より、既存の液体ロケット燃料はクリーン推進剤として利用できない。本研究では低コスト、信頼性の向上、環境負荷の低減を達成できるクリーン推進剤として液化天然ガス (以下 LNG) およびバイオエタノール (以下 BE) を提案した。LNG および BE の特性は以下の通りである。

- LNG は LH_2 と比較して比推力は劣るが比較的高性能であり、炭化水素系燃料であるが燃焼時にほとんど煤を発生させないため燃焼器壁面に汚れが生じないため再使用に適する。また、極低温流体であるが LNG の長期貯蔵タンクや LNG 輸送船が実用化されており、漏れにくく取扱技術が確立しているため高い信頼性が得られる。
- BE は RP-1 に近い比推力、密度を有し、かつ燃焼時の煤の発生がなく燃焼器壁面に汚れが生じないため再使用に適する。また、人体に対する毒性がない常温液体であり、安全性、貯蔵性に優れている。

更に、LNG は製造段階を含めた単位質量当たりの CO_2 排出量が少なく、BE はカーボンニュートラルであるため CO_2 排出量が少ない。従って、双方とも環境負荷の低減に効果がある。

表 1-1 液体ロケット燃料の特性比較

推進剤	混合比	真空中比推力 ²⁾	燃料密度 [*]	沸点	コスト		再使用性	宇宙空間での貯蔵性 ^{**}	燃焼下限界	自然発火温度	毒性	単位質量あたりのCO ₂ 排出量 ³⁾
	O/F	[s]	[kg/m ³]	[K]	燃料のみ	推進剤			[vol%]	[K]		[kg/kg]
LH ₂ /LOX	5	約450	71	約20	5000	1042	良好	蒸発率50.8(vol%月)	4	約773	無し	62.64
LNG/LOX	3.3	約370	425	約112	490	306	良好	蒸発率10.6(vol%月)	5	約903	無し	0.58
BE/LOX	2.27	約347	739	約351	186	228	良好	ヒータが必要 (約159Kで凝固)	3.28	約712	無し	1.68
RP-1/LOX	1.85	約358	807	約455-541	1000	479	不良	ヒータが必要 (約228Kで凝固)	0.7	約483	無し	0.2
A-50 ^{***} /N ₂ O ₄	1.2	約310	815	約340	6300	9800	不良	ヒータが必要 (約275Kで凝固)	2	約522	有	N/A

1-4 LNG 及び BE 利用に適した宇宙輸送システム

前節に述べた燃料の特性より，LNG 及び BE を利用した再使用型クリーンロケットエンジンが適している宇宙輸送システムについて検討する．

LNG は液体燃料の中では低密度の燃料であり，約 370[s]と比較的高い比推力から上段推進系に適する．また，宇宙空間で凝固せずに蒸発率が約 10.6[%月]と貯蔵性が良好なため，長期間運用に適している．一方，BE は RP-1 と同等の密度，比推力を有しており，密度比推力が高いためブースター推進系に適していると考えられる．

続いて，LNG 及び BE を燃料とした場合に得られる速度増分から，各燃料が適する運用を検討した．図 1-1 に比推力と得られる速度変化量の関係，表 1-2 に想定した軌道における速度変化量を示す．同図より，燃料搭載率 95%における速度変化量は LNG 比推力で約 12[km/s]以内，BE 比推力で約 10[km/s]以内である．この結果を表 1-2 に示す推定軌道における速度変化量と比較すると LNG は軌道間往復や宇宙ステーション補給機に近い軌道（周回軌道→低軌道→地上）でのミッションに，BE は地上から周回軌道への移動や軌道間往復に適用できる．

燃料の特性及び速度変化量より，LNG を利用した宇宙輸送システムは再使用型上段推進系，長期間飛行を想定した再使用型軌道間輸送機用エンジンに適すると考えられる．一方，BE を利用した宇宙輸送システムは再使用型ブースター推進系に適すると考えられる．また，宇宙航空研究開発機構（JAXA）では，安全性や機体操縦，取扱いの容易さから上段推進系の推進剤として Ethanol/LOX の研究が実施されており，BE の利用も想定されている⁴⁾．

以上より，LNG および BE を利用した宇宙輸送システムとして地上から宇宙空間を BE，宇宙空間並びに軌道間輸送には LNG を燃料とすることで，再使用型クリーンロケットを利用した宇宙輸送システムの実現が図れる．

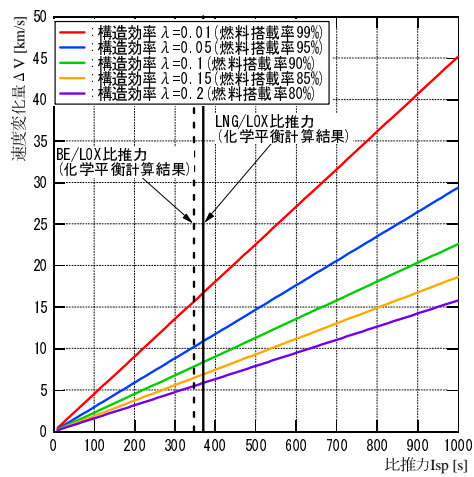


図 1-1 比推力と速度増分

表 1-2 推定軌道と必要速度変化量

速度変化量 ΔV [km/s]	地上→周回軌道→地上	15.812
	地上→周回軌道	7.906
	周回軌道→低軌道→地上	8.114
	周回軌道→低軌道→周回軌道	0.417
	周回軌道→静止軌道→周回軌道	9.662
	低軌道→静止軌道→低軌道	9.245
	低軌道→月面→低軌道	22.361
	地上→月面→地上	27.112
	地上→火星→地上	32.406

第2章 研究課題と目的

クリーン推進剤として有望な LNG 及び BE は過去にロケット燃料として実用化された例がなく、ロケットエンジン実現にはエンジンシステムの成立性、燃焼特性、冷却特性等の基礎特性の解明や多くの技術課題を克服する必要がある。

ロケットエンジン再使用においては再生冷却における冷却材の挙動が重要である。再生冷却は燃焼室を二重壁構造とし、二重壁間に冷却材として推進剤を流して冷却する方法である。この方法は燃焼室から失われる熱を回収できるため、エンジン全体の熱損失が少なく、熱流束が比較的高く長秒時燃焼に適用できる。しかしながら、LNG や BE を冷却材として用いた場合、ロケットの高性能化（高燃焼圧化）に伴う冷却材の高温化によって、再生冷却溝表面へのコーキング（熱分解に伴う煤の析出）が生じ、冷却材と再生冷却溝表面間の熱伝達率の低下や再生冷却流路の下流に位置する推進剤噴射器流路の閉塞を招く。また、再生冷却溝にサルファアタック（含有硫黄成分による腐食）が発生し、その金属材料の構造強度を低下させる。これらが原因となって再使用性（耐久性）や信頼性が低下する。

本章ではコーキング、サルファアタックが再生冷却に与える影響についてまとめ、本研究目的について論ずる。

2-1 再生冷却に与えるコーキングの影響

コーキングとは、炭化水素やアルコールの熱分解反応に伴う再生冷却溝表面への煤などの炭素成分の析出を指す。コーキングは図 2-1 に示すメカニズムで進行し、表 2-1 に示す影響を及ぼすと考えられ、コーキングの発生により再生冷却では以下の問題が起こり得る。

1. 再生冷却性能の低下による熱負荷の増大
2. 圧力損失増大による燃焼ガス圧力低下に伴う性能低下
3. 推進剤噴射器流路の閉塞による再使用性、信頼性の低下
4. 金属組織の変質による許容熱応力低下による信頼性の低下

しかしながら、コーキング発生要因である LNG、BE の熱分解特性は過去に解明されていない。そのため、LNG 及び BE の熱分解特性を解明し、コーキングの発生有無、析出量より再生冷却に及ぼす影響を把握する必要がある。また、燃焼室及びエンジンノズル材料が及ぼす LNG や BE の熱分解反応に対する触媒効果が解明されていない。特に Ni は炭化水素の熱分解反応に対する触媒効果を⁵⁾、銅はメタノール合成やアセドアルデヒド生成における触媒効果を有することが知られ⁶⁾、コーキングの促進が懸念される。

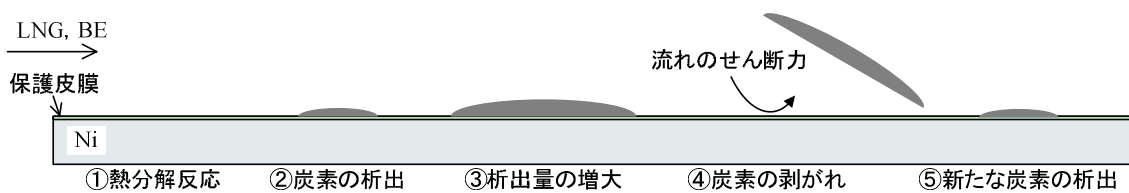


図 2-1 コーキング進行メカニズム

表 2-1 コーキングが再生冷却に与える影響

現象	現象発生による症状	与える影響
炭素の析出	金属表面に炭素層が析出	熱伝導率が変化
	表面粗さの変化	抵抗変化により，圧力損失増大
析出量の増大	金属表面の炭素量が増大	熱伝導率の変化
	金属内部組成の変化	伸び，材料の延性が変化
炭素の剥がれ	コンタミネーションの発生	冷却材にゴミが混在
	表面粗さの変化	抵抗変化により，圧力損失増大

2-2 再生冷却に与えるサルファアタックの影響

サルファアタックとは，LNG や BE 中の含有硫黄成分による再生冷却溝材料の腐食を指す．この腐食反応は過去の研究より，燃料中に硫黄成分が 1[ppm]程度混入した場合でも確認され，微量の硫黄成分の混入で進行することが示されている⁷⁾．サルファアタックは図 2-2 に示すメカニズムで進行し⁷⁻⁸⁾，表 2-2 に示す影響を及ぼすと考えられ，再生冷却ではサルファアタック発生により以下の問題が起こり得る．

1. 再生冷却性能の低下による熱負荷の増大
2. 圧力損失増大による燃焼ガス圧力低下に伴う性能低下
3. 推進剤噴射器流路の閉塞による再使用性，信頼性の低下
4. 金属組織の変質，応力集中部形成による許容熱応力低下に伴う信頼性の低下

表 2-3 に LNG 及び BE の成分表を示す．同表から，LNG は成分が産地により異なり 1[ppm]程度の硫黄を含む場合があり，BE も微量の硫黄成分を含んでいる．従って，LNG，BE を冷却材として利用する場合，サルファアタックが生じる可能性がある．しかしながら，LNG，BE におけるサルファアタックは含有硫黄成分と再生冷却溝材料との腐食反応機構や材料強度の低下が解明されていない．特に燃焼室材料で高温となる銅系金属は硫黄成分との反応性が高く，サルファアタックの進展が懸念されている．

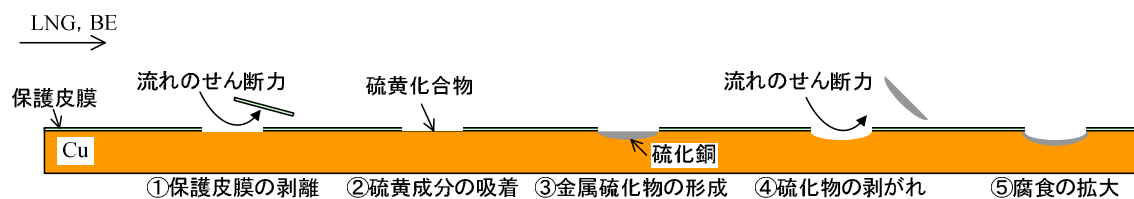


図 2-2 サルファアタック進行メカニズム

表 2-2 サルファアタックが再生冷却に与える影響

進行過程	現象	与える影響
保護皮膜の剥離	表面粗さの変化	抵抗変化により，圧力損失増大
硫黄の吸着	硫黄の付着	熱伝導率の変化
金属硫化物の生成	硬さが変化	伸び，材料の延性が変化
	表面粗さの変化	抵抗変化により，圧力損失増大
	金属組成が変化	材料の延性が変化，熱伝導率の変化
金属硫化物の剥がれ	コンタミネーションの発生	冷却材へのゴミの混在
	表面粗さが増大	抵抗変化により，圧力損失増大
	窪みの発生	応力集中部の形成

表 2-3 LNG, BE の成分

(a)LNG

成分名	含有成分[vol %]				
	アラスカ産LNG	ブルネイ産LNG	再液化LNG	液化メタン	苫小牧産LNG
CH ₄	99.5	90.51	99.71	99.86	87.45
C ₂ H ₂	—	—	—	0.07	—
C ₂ H ₄	—	—	—	0.067	—
C ₂ H ₆	0.28	5.57	0.19	<0.001	9.02
C ₃ H ₈	0.1	2.87	0.04	—	2.79
i-C ₄ H ₁₀	0.02	0.5	<0.01	—	0.29
n-C ₄ H ₁₀	0.02	0.47	<0.01	—	0.1
i-C ₅ H ₁₂	—	0.02	<0.01	—	—
n-C ₅ H ₁₂	—	—	<0.01	—	—
C ₆ +	—	—	—	—	—
O ₂		—	<0.01	<0.001	—
N ₂	0.000717391	0.06	0.0006	0.00012	0.36
H ₂ O	露点：-66.6[°C]	—	<10ppm	露点：-76[°C]	—
H ₂ S	—	—	—	<0.5 vol ppm	見取得
全硫黄	0.75 wt ppm	—	<0.6 wt ppm	—	

(b)BE の成分 (オエノン HD(株)苫小牧工場提供)

項目	単位	値	計測法
原材料	米		
エタノール純度	vol%	100	振動式密度計法
水分	wt%	0.03	JIS K0113 (カールフィッシャー滴定法)
メタノール	g/L	0.0177	JAAS 001-6.4 (ガスクロマトグラフ法)
有機不純物 (除くメタノール)	g/L	2.1511	JAAS 001-6.4 (ガスクロマトグラフ法)
酸度	mg/L	4.2	ASTM D 1613 (中和滴定法)
pHe	-	7	ASTM D 6423 (pH計法)
硫黄分	mg/kg	1以下	JIS K2541-6 (紫外蛍光法)

2-3 研究目的

本研究はクリーン推進剤である LNG 及び BE を用いて再生冷却に影響を与えるコーキングやサルファアタックの解明を目的とし、両現象を実験的に解明した。更に両現象の抑制手法の提案、実証を行った。また、冷却材の利用最大温度から燃焼ガス圧力の上昇を予測し、再使用性を維持した上での高性能化について検討した。

コーキングに関する研究では、LNG は主成分のメタン（以下 CH_4 ）並びに CH_4 よりも低温で熱分解し、コーキングへの影響度が高いと考えられたプロパン（以下 C_3H_8 ）の熱分解特性、及び再生冷却溝金属の触媒効果を解明した。BE は BE 単体の熱分解特性並びに再生冷却溝金属の触媒効果を解明した。また、コーキング抑制手法として再生冷却溝金属表面へのグラファイトコーティング処理を提案し、再生冷却溝金属の触媒効果抑制能力を実証した。

サルファアタックに関する研究では、LNG は LNG 中の主要な硫黄化合物による再生冷却溝金属材料である銅系金属や Ni 系金属への腐食反応を評価し、進行メカニズムを解明した。また、実機再生冷却溝への適用を前提としたサルファアタック抑制手法として再生冷却溝金属表面への金メッキを提案し、サルファアタック抑制効果を実証した。更に実機エンジン環境を模擬した流動環境において銅系金属に対するサルファアタック、並びに金メッキの抑制効果を評価した。BE は静的環境において浸漬実験を実施し、再生冷却溝金属材料である銅系金属や Ni 系金属への腐食作用を評価した。

高性能化の検討では、推力 600kg～1ton 級 LNG 及び BE ロケットエンジンを利用し、再生冷却性能予測を実施した。更に、本研究成果に基づいてコーキング、サルファアタックが影響しない冷却材最大温度に対する燃焼ガス圧力の上昇及び上昇した燃焼ガス圧力での再使用回数を予測し、再使用性、信頼性を維持した上で高性能化が可能であることを示した。

2-4 本論文の構成

本論文は LNG 及び BE の再生冷却に影響を与えるコーキング，サルファアタックの解明を目的とした研究成果について論ずるものである。

第 1 章では，本研究の序論として，研究背景となる現状の宇宙輸送システムの課題と求められる将来宇宙輸送システムについて述べた。

第 2 章では，コーキング並びにサルファアタックが再生冷却に及ぼす影響や各現象の発生により生じると予測される問題についてまとめ，本研究の目的について述べた。

第 3 章では，コーキング研究成果として LNG 並びに BE の熱分解特性の解明結果，及びコーキング抑制手法として提案した再生冷却溝材料表面へのグラファイトコーティングの実証結果についてまとめた。

第 4 章では，サルファアタック研究成果として LNG 並びに BE のサルファアタック評価結果，及びサルファアタック抑制手法として提案した再生冷却溝材料表面への金メッキの実証結果についてまとめた。

第 5 章では，推力 1ton 級 LNG 及び推力 600kg 級 BE ロケットエンジンを利用した再生冷却性能予測を実施した。また本研究成果に基づいて，コーキング，サルファアタックが影響しない冷却材最大温度における燃焼ガス圧力の上昇を予測し，再使用性，信頼性を維持した上で高性能化が可能であることを示した。

第 6 章では，本研究成果の適用としてロケットエンジン，航空用エンジン，地上プラントに対する適用例について述べた。

第 7 章では，本研究の結言をまとめた。

第3章 コーキング現象の解明

3-1 解明手法

本研究では、コーキング現象解明のため準静的環境下において加熱実験を実施した（以下コーキング実験）。実験では、LNG 及び BE 特有の熱分解特性、熱分解に影響を及ぼすと考えられる再生冷却溝金属の触媒効果を解明し、更にコーキング抑制手法であるグラファイトコーティングの効果を実証した。

実験に供試したガスは表 3-1 に示す。LNG は主成分である CH_4 、 CH_4 と C_3H_8 混合ガス、 GN_2 （窒素ガス）と C_3H_8 混合ガスを用いた。 CH_4 は LNG 主成分のためコーキングへの影響が最も高く、 C_3H_8 は CH_4 よりも低温にて熱分解が開始しコーキングへの影響が高いと推測される。供試した BE は米由来であり、飽和蒸気圧力を利用し GN_2 に混合させ供給した。

触媒効果の影響を評価するために供試した金属材料は表 3-2 に示す。各金属選定理由は Ni, Fe 系金属では脱水素反応、Cu 系金属ではアセトアルデヒド生成に対する触媒効果を有することが知られているためであり⁶⁾、何れもロケットエンジン燃焼器やノズルの材料候補である。

なお、本研究では LNG 及び BE 成分が熱分解した割合を示す CH_4 転化率、 C_3H_8 残留率、 C_3H_8 転化率、BE 反応率により熱分解反応を評価しており、それぞれ式 (3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4) より求められる。

$$\text{CH}_4 \text{ 転化率} [\%] = \left[1 - \frac{\frac{A_{\text{CH}_4}}{\text{CH}_4}}{\frac{A_{\text{CH}_4}}{\text{CH}_4} + \frac{A_{\text{H}_2}}{\text{H}_2}} \right] \times 100 \quad (3-1)$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ 残留率} [\%] = \frac{\frac{A_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\text{C}_3\text{H}_8}}{\sum_i \frac{A_i}{\text{C}_3\text{H}_8 \text{ init}}} \times \frac{100}{\text{C}_3\text{H}_8 \text{ init}} \quad (3-2)$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ 転化率} [\%] = \left[1 - \frac{\frac{A_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\text{C}_3\text{H}_8}}{\frac{A_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\text{C}_3\text{H}_8} + \frac{A_{\text{H}_2}}{\text{H}_2}} \right] \times 100 \quad (3-3)$$

$$\text{BE 反応率} [\%] = \frac{\text{BE 基準 AREA} - \text{BE 計測 AREA}}{\text{BE 計測 AREA}} \times 100 \quad (3-4)$$

表 3-1 コーキング実験供試ガス

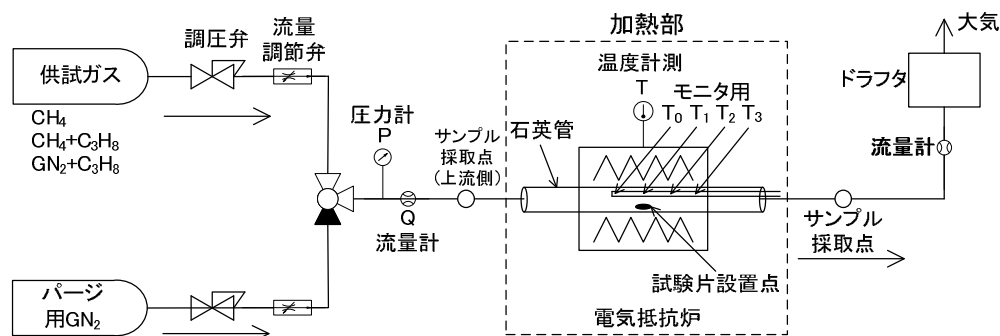
供試ガス名	成分[vol%]
CH ₄	CH ₄ : 99.99
GN ₂ +C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ 濃度 : 1, 3, 5
CH ₄ +C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ 濃度 : 1, 3, 5
GN ₂ +BE	BE 濃度 : 約 2.6

表 3-2 コーキング実験供試金属材料一覧

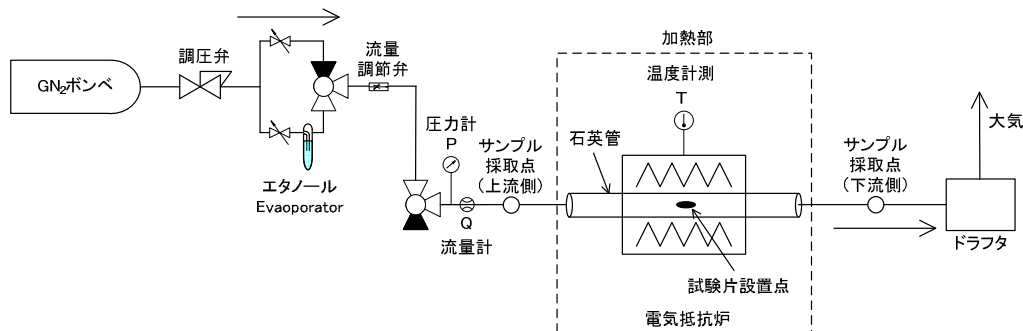
金属名	主成分[%]	備考
Inconel600(1)	Ni 78, Cr 15, Fe 7	焼きなまし AMS5540M
Inconel600(2)	Ni 73.58, Cr 16.71, Fe 9.16	
Inconel718	Ni 53.5, Cr 19, Fe 18	
A286	Ni 25, Cr 15, Fe 54.9	
SMC	Cu 99.13, Zr 0.8, Cr 0.7	溶態化处理, 時効処理, 冷間加工
OMC	Cu 99.12, Zr 0.1, Cr 0.7	固溶化处理, 時効処理
OFHC	Cu 99.99	加工硬化 JIS規格 C1020P 1/2H
Hastelloy-X	Ni 47.16, Cr 21.78, Fe19.36	
Ni	Ni 99.7	
SUS316	Fe 68.48, Cr 16.71, Ni 10.15	

3-2 実験装置

コーキング実験にて用いた実験装置概要を図 3-1 に示す。供試ガス並びにパージ用 GN₂ はボンベから供給され、BE を供試する場合には Evaporator に BE を充填する。供試ガスと置換用窒素の供給圧力と流量は、それぞれ調圧弁と流量調節弁によって調節され、三方切替弁によって供給する気体を選択できる。加熱管は透明な石英管(内径 20[mm]、長さ 1000[mm])であり、電気抵抗炉（出力約 1.5[kW]）を用いて所定の温度まで加熱される。実験では、電気抵抗路上下流にて採取するサンプリングガス中の各ガス成分の体積割合より、熱分解の挙動を確認した。



(a) LNG コーキング実験用構成



(b) BE コーキング実験用構成

図 3-1 コーキング実験装置概要

3-3 実験条件及び分析項目

コーキング実験は一定温度下における熱分解特性評価を目的とした等温実験、熱分解開始温度の特定及び温度変化による熱分解特性評価を目的とした昇温実験を実施した。コーキング実験条件を表 3-3 に示す。

コーキング実験に供試した金属は試験片加工時に付着した油分を取り除くため、事前にアセトンまたは工業用エタノールにて洗浄を施している。LNG 実験条件における C_3H_8 の混合濃度はエンジン作動状態における分圧と LNG に含まれる濃度に準じて設定した。混合ガスに用いた CH_4 濃度は 99.9[vol%]であった。なお、一部の実験において複数回実施し再現性を確認した。

コーキング実験では表 3-4 に示す分析を実施し、金属表面の状態、ガス成分の特定、析出物の組成、金属内部組織への侵食深さ、実験前後の熱伝導率の変化を評価し、LNG、BE 熱分解特性並びに金属材料の触媒効果、コーキングによる影響を解明した。

表 3-3 コーキング実験条件

(a) LNG コーキング実験

温度[K]	等温	773, 973, 1073 (CH ₄) 900, 1000, 1100 (C ₃ H ₈ 混合ガス)
	昇温	773~1123 (CH ₄), 常温~1273 (C ₃ H ₈ 混合ガス)
圧力[MPaA]		0.14~0.20
流量[ml/min]		20
供試金属		CH ₄ : Inconel718, Inconel600(1), A286 C ₃ H ₈ 混合ガス : SMC, OMC, Inconel600(2), Hastelloy-X
実験時間		約 3600~4800 秒保持 (等温) 約 2400~5600 秒 (昇温)
試験片形状[mm]		化学分析用 : 長さ 10×幅 9~10×厚さ 1~2 熱伝導率測定用 : φ10, 高さ 2
C ₃ H ₈ 濃度[vol %]		約 1, 約 3, 約 5

(b) BE コーキング実験

温度[K]	等温	熱分解開始温度付近, 750, 850, 950, 1000, 1100
	昇温	常温~1273
圧力[MPaA]		0.14~0.20
流量[ml/min]		20
供試金属		Inconel600(2), Ni, SMC, OFHC, SUS316
実験時間		約 6000 秒保持 (等温) 約 18000 秒 (昇温)
試験片形状[mm]		化学分析用 : 長さ 10×幅 9~10×厚さ 1~2
BE 濃度[vol %]		約 2.565

表 3-4 コーキング実験分析項目

分析方法	分析項目
外観観察	金属外観を観察
ガスクロマトグラフィー	熱分解前後のガス成分を特定
マクロ・ミクロ観察	SEM 画像による金属表面の観察 コーキング厚さを測定
質量変化測定（電子天秤）	質量変化を調査（0.1mg まで測定可）
Electron Probe Micro-Analysis	金属表面の組成を確認
X-Ray Diffraction 分析	金属内部の結晶構造を確認
ラマン分析	金属表面の結晶構造を確認
熱伝導率測定	コーキングによる熱伝導率変化を確認

3-4 コーキング実験結果

3-4-1 CH₄ 熱分解特性

CH₄ コーキング実験結果を図 3-2 に示す. (a)～(c)は等温, (d)は昇温実験である. (a)より, 773[K]では何れの条件においても CH₄ 転化率は 0%であり, CH₄ 熱分解反応は確認されない. (b)より, 973[K]では CH₄ 熱分解反応は何れの金属を供試した場合も確認され, CH₄ のみでは確認されなかった. このため, 何れの供試金属も CH₄ 熱分解反応を促進させる触媒効果を有することが判明した. また, 各金属の CH₄ 転化率を比較した結果, CH₄ 熱分解反応は Inconel600(1), Inconel718, A286 の順で反応が促進していた. 金属材料による反応促進効果は各金属に含まれる Ni 含有量の増加と共に増大することがわかり, かつ 973[K]では, Ni の触媒効果が顕著になる. なお, 何れの金属も時間経過と共に CH₄ 転化率が減少する傾向が確認された. これは, CH₄ 熱分解反応により金属表面に析出物が付着し, 金属表面が覆われることで触媒効果が抑制されたためと考えられる. (c)より, 1073[K]では何れの場合も CH₄ 熱分解反応が確認された. しかし, 金属を供試した場合の CH₄ 転化率は 973[K]とは異なる傾向を示した. 特に A286 では, 測定時間 10 分以後に一度減少した CH₄ 転化率の再上昇が確認できる. この理由として, Inconel718 や Inconel600(1)と比較して A286 に多く含有される鉄成分が析出物と結合することで生成された炭化鉄による触媒効果の影響と考えている. この A286 の傾向より, 1073[K]では Ni 含有量のみで触媒効果の大きさを評価できないと考えられる. (d)より昇温実験では, CH₄ 熱分解開始温度は CH₄ 単体では約 1073[K], 金属を供試した場合には約 923[K]となることが判明した. ただし, 昇温実験での CH₄ 転化率は等温実験と比較して傾向が異なり, 等温実験と同じ温度では全体的に低い. この理由として, 昇温実験は等温実験と加熱条件が異なり, 昇温中に金属表面に析出物が付着し, 触媒効果が減少したためと推測される.

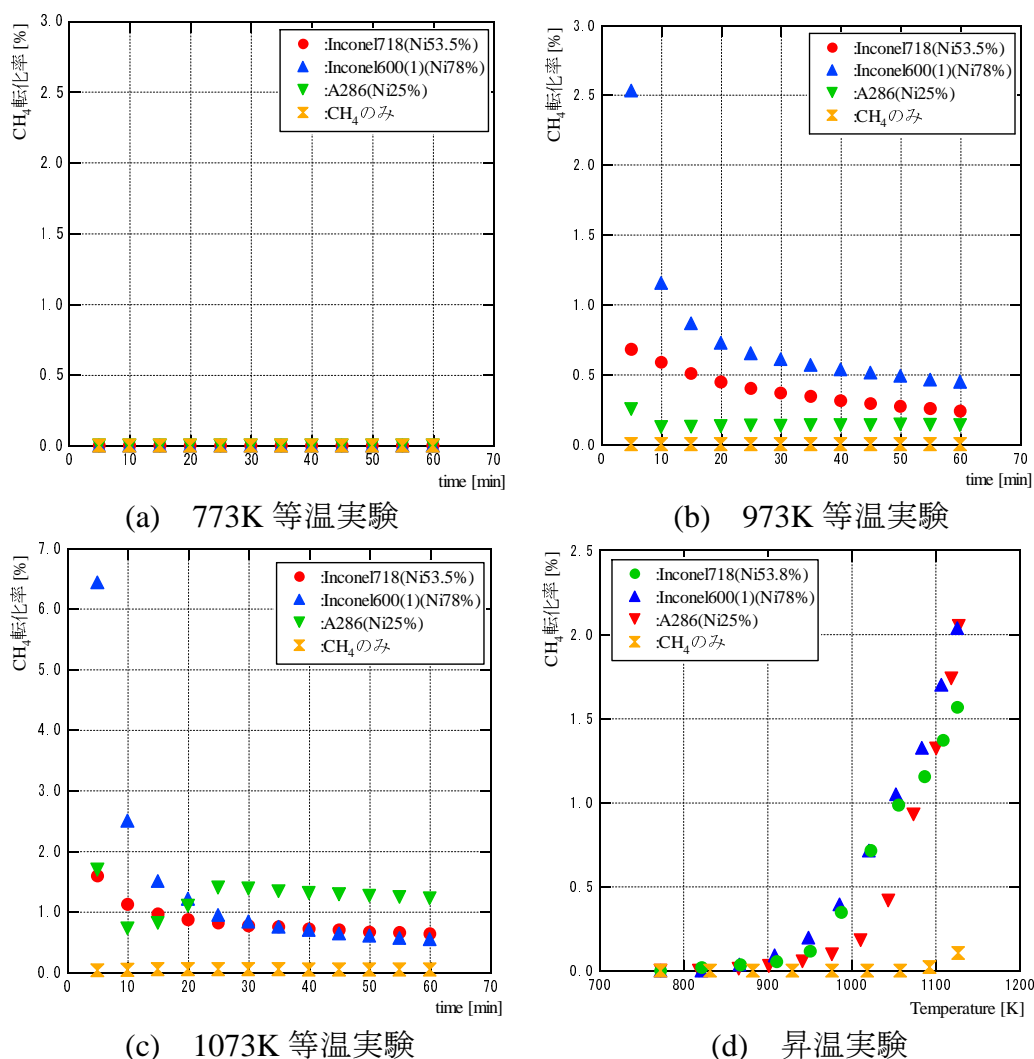


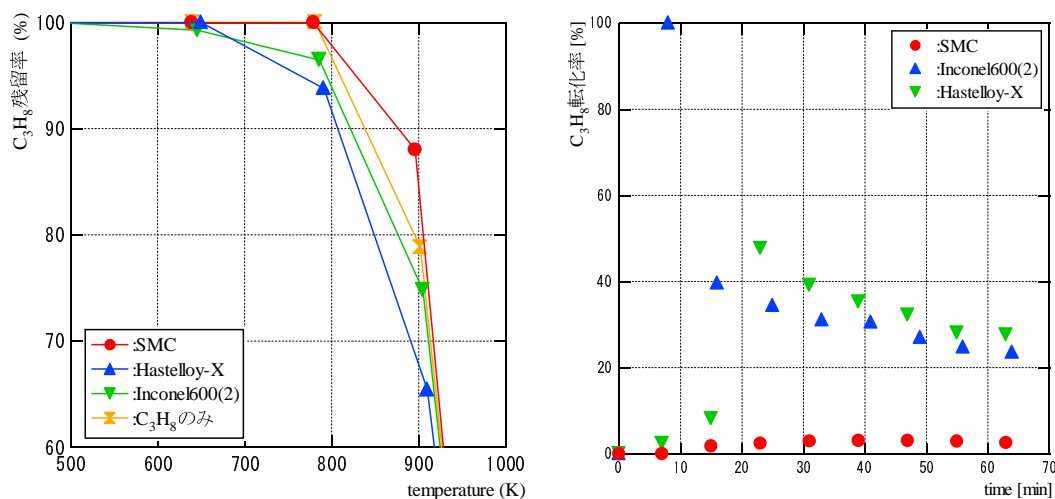
図 3-2 CH₄ コーキング実験結果

3-4-2 C₃H₈ 熱分解特性

CH₄+C₃H₈ (1vol%) 混合ガスを用いた昇温実験結果を図 3-3 に示す. 同図(a) に示す供試ガスの方の C₃H₈ 残留率は約 800[K]より低下し, この温度が C₃H₈ 熱分解開始温度に相当すると予測できる. C₃H₈ 熱分解開始温度は前節にて解明した CH₄ 熱分解開始温度と比較して約 300[K]低い. 更に熱分解開始温度は C₃H₈ 濃度により変化しないが, これは C₃H₈ 熱分解温度が分子内の原子間結合エネルギーに依存しているためである. 金属を設置した場合, C₃H₈ 残留率は銅系金属の SMC では約 800[K]より, Ni 系金属の Inconel600(2), Hastelloy-X では約 600[K]より減少し, 金属の触媒効果により熱分解開始温度が低下した. また, 1000[K]以上では何れの実験条件でも C₃H₈ 残留率がほぼ 0%であり, ガスクロマトグラフにて検出できない濃度 (検出限界: 約 100[ppm]) 以下であった. 以上の結果より, Inconel600(2), Hastelloy-X を設置した場合の C₃H₈ 熱分解開始温度は, 金

属を設置しない場合と比較して約 200[K]低く、 C_3H_8 熱分解反応に対する触媒効果が存在するものと推測できる。一方、SMC を設置した場合の C_3H_8 熱分解開始温度は金属を設置しない場合から変化せず、SMC には触媒効果がないといえる。

また、等温実験における C_3H_8 残留率の最大値は SMC、Hastelloy-X、Inconel600(2)の順で大きく、Ni 含有量が多い程 C_3H_8 残留率が低下する傾向がある。この結果並びに 3-1-5-5 節にて詳述するように Ni 構造に変化が確認されないことから、 C_3H_8 熱分解反応に対する触媒効果を及ぼしているのは Ni と考えられる。更に同図(b)に示す 900K 等温実験結果より、 C_3H_8 転化率は Ni を含有する金属では触媒効果を有することから触媒効果を有していない SMC と比較し 10 倍以上大きい値を示していた。また、 C_3H_8 転化率は時間と共に減少しており、この原因として触媒効果により実験初期に急激に反応が進行し、その後析出した炭素により触媒効果が劣化したと考えられる。



(a)昇温実験

(b)900K 等温実験

図 3-3 C_3H_8 コーキング実験結果

3-4-3 BE 熱分解特性

表 3-5 に昇温実験により特定した BE 熱分解開始温度を示す。同表より、BE のみの熱分解開始温度は約 650[K]であるのに対し、供試金属の触媒効果により約 100～110[K]低下することが判明した。

図 3-4 に等温実験結果を示す。同図(a)、(b)より、750[K]、850[K]では金属の触媒効果により BE 反応率に差異が確認され

表3-5 BE熱分解開始温度

供試金属	BE熱分解開始温度[K]
BEのみ	約650
Inconel600(2)	約550
SMC	約550
OMC	約550
OFHC	約550
Ni	約550
SUS316	約540

た．特に Ni が含有される金属で BE 反応率が高いため，Ni の触媒効果の影響が大きいと推測できる．また，何れの条件でも BE 反応率は時間と共に減少傾向を示した．この原因は金属表面への析出物による触媒表面の減少，BE 中酸素成分の付着に伴う表面酸化による触媒効果の劣化と推測される．(c)，(d)より 950[K]以上では BE 反応率は何れの条件でも 90%以上を示し，減少傾向が確認されない．この結果より，950[K]以上では金属触媒の有無に関わらず熱分解反応が進行すると思われる．

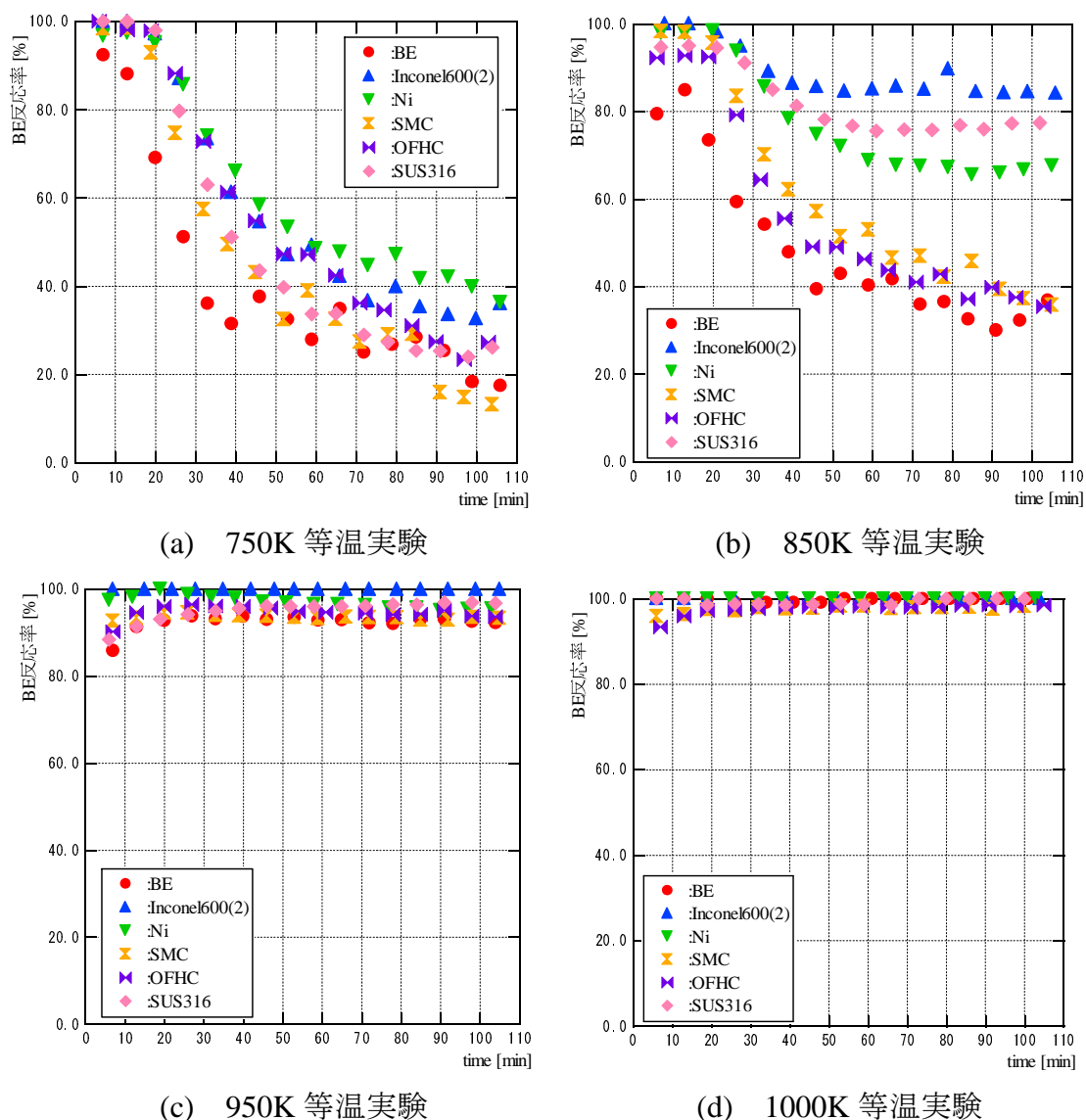


図 3-4 BE 熱分解実験 等温実験結果

3-5 コーキング分析結果

コーキング分析結果一覧を表 3-6 に示す．本実験では CH_4 、 C_3H_8 、BE 熱分解反応によるコーキングを確認した．LNG ではコーキング析出量は触媒効果を有する Inconel600(2)では最大で約 0.08[g]であるが、触媒効果を有さない SMC では最大 0.0004[g]であった．最大析出厚さは CH_4 を供試した場合は約 6[μm]、 C_3H_8 混合ガスを供試した場合は約 440[μm]であった．この結果から、触媒効果の有無や C_3H_8 混合により析出量や析出厚さが増大することが明らかとなった．BE のコーキング析出量は Inconel600(2)、Ni、SUS316 で確認され、最大で 0.0126[g]であった．また、各金属での最大析出量は 850K 等温実験にて確認し、コーキングが活性化する温度が明らかとなった．

また、触媒効果の有無により炭素の析出温度は異なる．これは LNG の場合 (CH_4 、 C_3H_8) には、熱分解反応は 1000[K]以下、BE の場合には 850[K]以下で触媒効果の影響を大きく受けるため、この温度では触媒効果を有する金属表面にのみ炭素が析出した．また LNG の場合には 1100[K]以上で熱分解反応が触媒効果に依存せず、触媒効果を有さない金属や石英管へも炭素が析出した．なお、金属表面に析出した炭素にはバラツキがあり、炭素は金属材料表面に発生した微小な炭素核を中心として析出が進行すると考えられる．この析出物の結晶構造は加熱温度が 1000[K]を超えた場合熱分解炭素が主となり、1000[K]以下では無定形炭素（煤）であった．この原因として 1000[K]までに析出した無定形炭素が更に高温まで加熱されることで、結晶構造が変化したためであると考えられる．また C_3H_8 混合ガスを供試した場合、金属表面を覆うだけでなく金属材料内部組成へも影響を与えた．しかしながら、実験前後金属の熱伝導率は SMC を除いて有意差が確認されていない．

以上の結果より、LNG、BE 共に熱分解に伴う炭素の析出が再生冷却性能の低下と推進剤噴射器流路の閉塞に繋がる危険性を示した．また、熱伝導率に変化はないが、熱分解反応を起こすことで熱伝達特性が変化し、再生冷却性能も変化する可能性がある．以下に各分析結果の詳細を記す．

表 3-6 コーキング分析結果
(a) LNG コーキング実験分析結果

分析目的	分析方法	分析結果
ガス成分の特定	ガスクロマトグラフィー	CH ₄ 熱分解反応による生成物はH ₂ C ₃ H ₈ 熱分解反応による生成物はH ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄
外観観察	外観写真	金属表面へのコーキングを確認
質量分析	電子天秤	触媒効果を有するInconel600では最大約0.08[g], 触媒効果を有さないSMCでは最大0.0004[g] 析出量はC ₃ H ₈ 濃度や最大加熱温度の上昇に伴い増大
表面組成評価	EPMA分析	触媒効果を有する金属は1000[K]未満より炭素析出を確認 触媒効果を有さない金属は1100[K]以上で炭素の析出を確認 金属表面への析出物の分布を把握 1273[K]では触媒効果の有無によらず表面は炭素で覆われる.
表面結晶構造評価	ラマン分析	1000[K]を超える場合では, 炭素は熱分解炭素が主 1000[K]以下では無定形炭素(煤)が主
内部結晶構造評価	XRD分析	CH ₄ を供試した場合, 金属内部構造に変化なし C ₃ H ₈ 混合ガスを供試した場合, Hastelloy-Xで炭化鉄が生成
析出厚さ評価	EPMA分析 電子顕微鏡	CH ₄ を供試した場合, 最大析出厚さは約6[μm] C ₃ H ₈ 混合ガスを供試した場合, 最大析出厚さは約440[μm]
熱伝導率評価	熱伝導率測定	SMCでのみ実験前後で有意差を確認

(b) BE コーキング実験分析結果

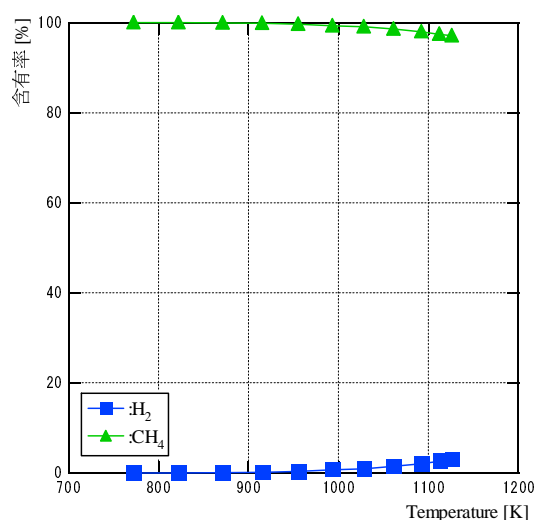
分析目的	分析方法	分析結果
ガス成分の特定	ガスクロマトグラフィー	熱分解反応による生成ガス成分はCH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , CH ₃ CHOである.
外観観察	外観写真	何れの金属も750[K]以上で表面の変化を確認. Ni, 鉄系金属では850[K]以上で表面全体のコーキングを確認
質量分析	電子天秤	銅系金属では質量変化なし Ni, 鉄系金属では何れも850[K]において質量変化が最大 最大質量変化はInconel600(2)において, 0.0126[g]
表面組成評価	EPMA分析	何れの金属も炭素の析出を確認 Inconel600(2)やSUS316では酸素の析出も確認
表面結晶構造評価	ラマン分析	1000[K]以下では無定形炭素が主 Niでは1000[K]で熱分解炭素も析出 Inconel600(2)やSUS316では酸化鉄Fe ₂ O ₃ , 酸化クロムCr ₂ O ₃ のピークも検出
内部結晶構造評価	XRD分析	何れの金属でも金属内部構造に変化なし
析出厚さ評価	EPMA分析 電子顕微鏡	析出炭素が粉体で金属試験片からすぐ剥がれたため測定不可

3-5-1 ガス成分の特定

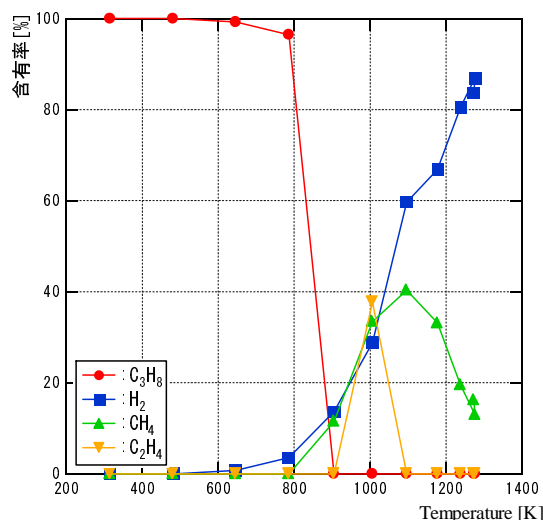
ガス成分特定結果の例として、Inconel600 を設置した昇温実験での各ガス成分の含有率を図 3-5 に示す。同図(a)は Inconel600(1)を設置した CH_4 昇温実験、(b)は Inconel600(2)を設置した $\text{GN}_2+\text{C}_3\text{H}_8$ (C_3H_8 濃度約 1%) 昇温実験、(c)は Inconel600(2)を用いた $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ (C_3H_8 濃度約 1%) 昇温実験、(d)は Inconel600(2)を設置した BE 昇温実験である。

LNG 熱分解反応のうち、同図(a)より CH_4 熱分解反応による生成物は水素（以下 H_2 ）のみであった。一方(b)より、 C_3H_8 熱分解反応による生成物は H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 であった。さらに(c)より、 $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス中の熱分解反応による生成物は C_3H_8 熱分解反応による生成物に加え C_2H_6 も存在した。これから、 C_3H_8 熱分解反応機構は CH_4 熱分解反応と比較して複雑であり、 $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスでは C_3H_8 単体での反応機構と比較してより複雑になると考えられる。

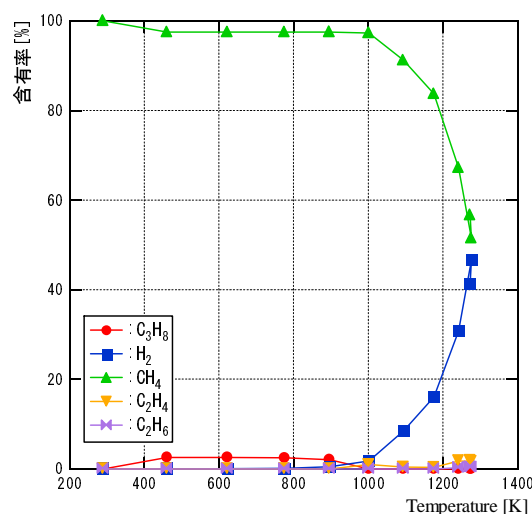
BE 熱分解反応によるガス成分は同図(d)より、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 であった。また、別のガスクロマトグラフではアセドアルデヒド(CH_3CHO)も検出された。生成ガス成分のうち、炭化水素の温度に対する挙動に着目すると、約 1000[K]以下では炭化水素成分が増加し、1000[K]以上では減少する傾向が確認された。これは、1000[K]以下では BE の熱分解及び再結合により生成された炭化水素が BE 反応率の上昇に伴い増大し、1000[K]以上では生成された炭化水素の熱分解が活性化し、含有率が低下するためと推測できる。この結果より、BE 熱分解反応は BE と BE の熱分解により生成された炭化水素の熱分解が進行することがわかり、反応機構が複雑であると考えられる。



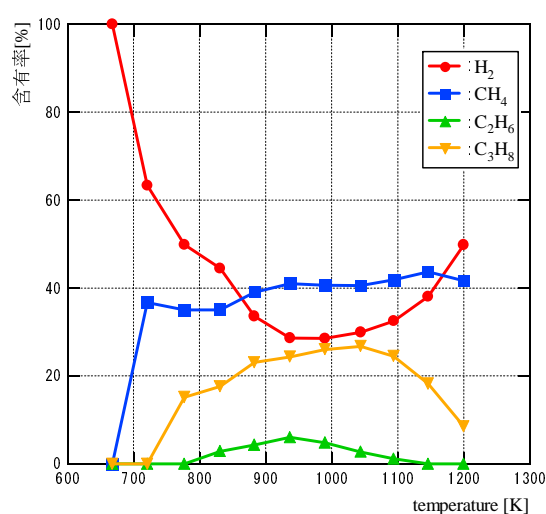
(a) CH_4



(b) $\text{GN}_2+\text{C}_3\text{H}_8$ (C_3H_8 濃度約 1%)



(c) CH₄+C₃H₈ (C₃H₈濃度約 1%)



(d) BE

図 3-5 熱分解反応に伴うガス成分

3-5-2 外観観察

外観観察結果例として、各供試ガスを供試した実験前後の金属試験片を図 3-6～図 3-8 に示す。図 3-6 は CH₄ を供試した 973K 等温実験、図 3-7 は CH₄+C₃H₈ 混合ガス (C₃H₈ 濃度約 5%) を供試した 1000K 等温実験、図 3-8 は BE を供試した 850K 等温実験である。

図 3-6, 3-7 より、CH₄, CH₄+C₃H₈ 混合ガスを供試した場合の金属表面は Ni 系合金 (Inconel600, Inconel718), 鉄系合金 (A286) では実験後に金属光沢を失い、黒色に変色していた。図 3-8 より、BE を供試した場合の金属表面は Ni を含む合金では表面全体に煤上の炭素が析出し、銅系金属では表面の変色並びに局所的な炭素の析出が確認された。この金属による炭素析出の差異は銅系金属が炭化水素に対する触媒効果を有さないため、Ni 系金属と比較して炭素の成長が進行しないためと考えられる。なお、LNG コーキング実験で金属の容器として設置している燃焼ボートには炭素の析出が確認されていない。この燃焼ボートは LNG の熱分解反応への触媒効果を有していないため、1000[K]以下では触媒として作用した金属にのみ炭素が析出した。

以上の外観観察結果より、LNG に対しては Ni 系合金、BE に対しては全金属表面へのコーキングが確認された。一方 LNG に対する銅系合金では加熱による変色が確認されたが金属光沢を失っておらず、外観観察上コーキングは確認されなかった。従って、触媒効果を有する金属へのコーキングは外観観察から確認され、触媒効果を有さない金属へのコーキングは確認されなかった。

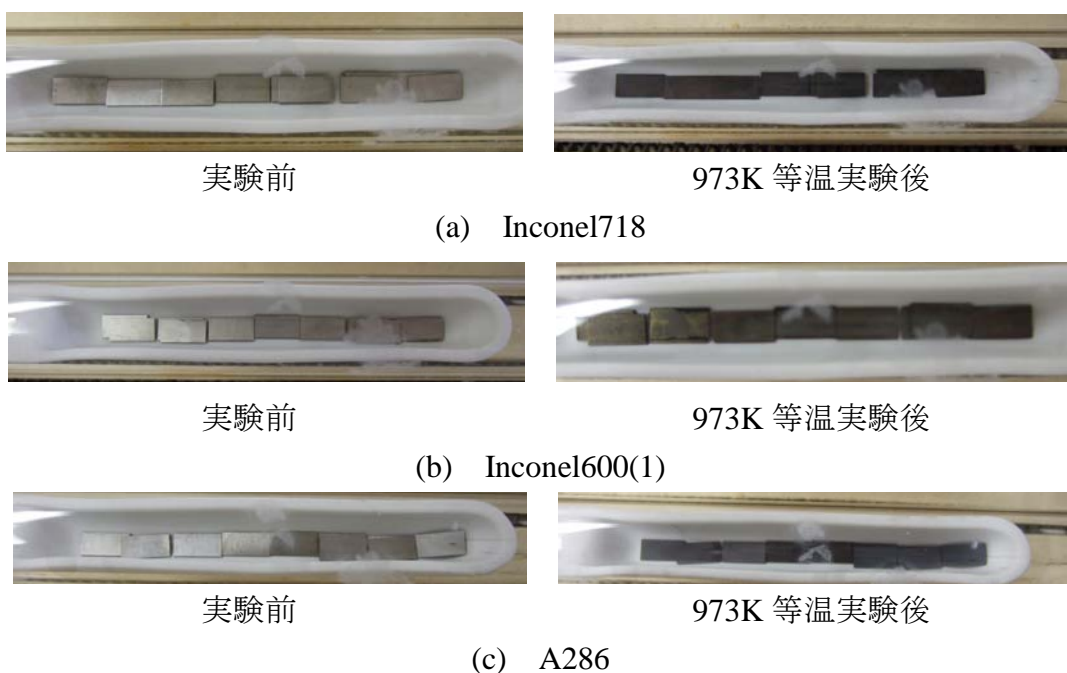


図 3-6 外観観察結果 (CH_4 供試)

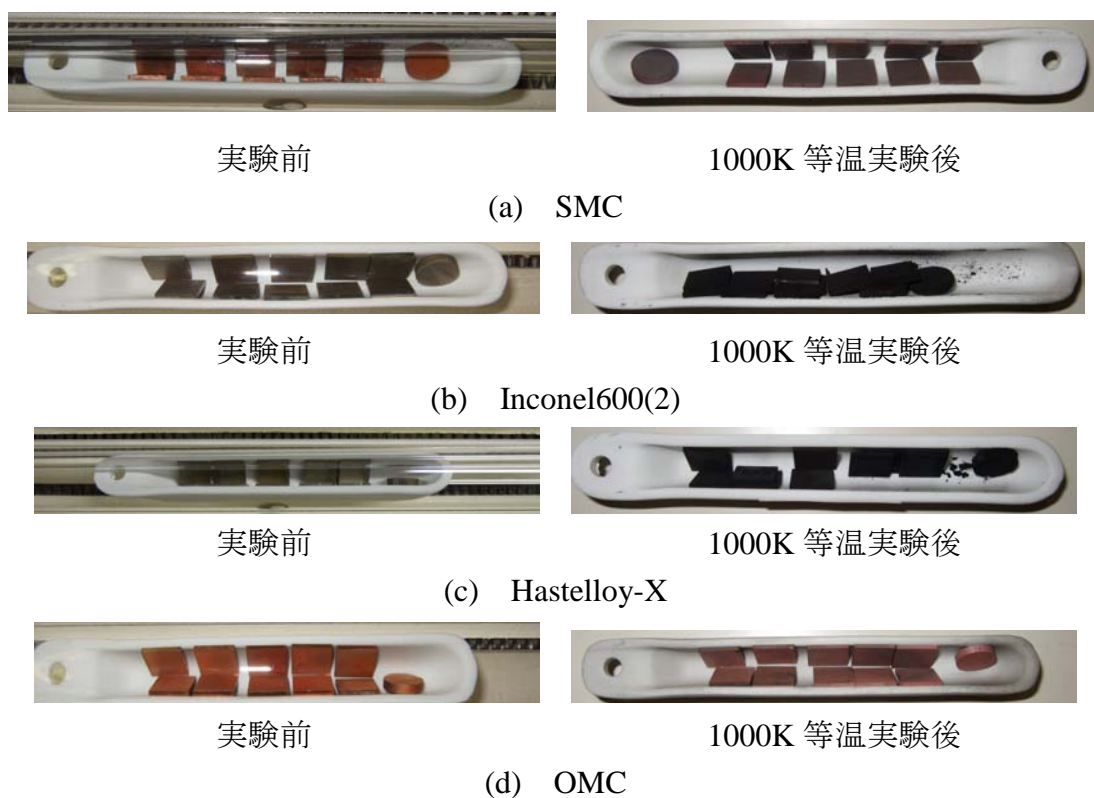
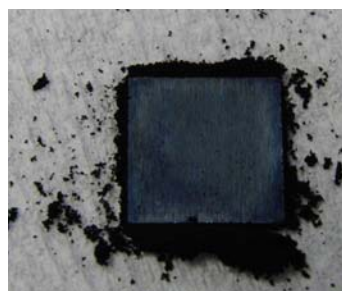


図 3-7 外観観察結果 ($\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 供試)

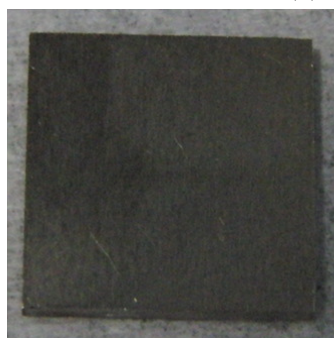


実験前

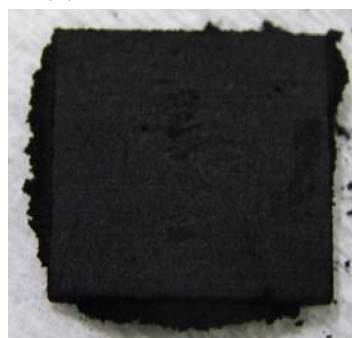


850K 等温実験後

(a) Inconel600(2)



実験前



850K 等温実験後

(b) Ni



実験前



850K 等温実験後

(c) SMC



実験前

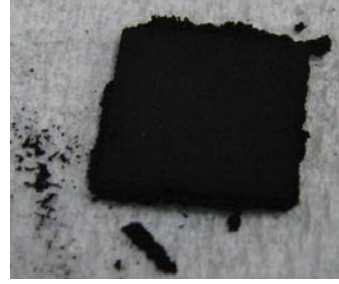


850K 等温実験後

(d) OFHC



実験前



850K 等温実験後

(e) SUS316

図 3-8 外観観察結果 (BE 供試)

3-5-3 質量変化測定

各実験の実験前後質量変化を表 3-7 に示す. CH_4 を供試した実験では全金属の質量変化は最大でも 0.004[g]以下とほぼ変化していない. しかし, $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した実験での質量変化は最大で 0.0782[g]まで達した. ここで C_3H_8 混合による影響を確認するため, CH_4 を供試した Inconel600(1) 1073K 等温実験と $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した Inconel600(2) 1100K 等温実験での質量変化を比較した. この結果, C_3H_8 が 1%混合されると炭素析出量は約 92 倍にも増大していた. また, Inconel600(2)の分析結果より, 質量変化は最大加熱温度や C_3H_8 濃度の上昇に伴い増大していることが判明した.

BE を供試した実験では, 銅系金属である SMC, OFHC は質量が変化していない. 一方, Inconel600(2), Ni, SUS316 では 750K 等温実験以上の温度で質量変化が確認され, 850K 等温実験で析出量が最大となった. この結果, 850[K]において BE 熱分解反応によるコーキングが活発になると推測できる.

以上の質量分析結果を用いて, コーキング析出厚さが最大となった実験条件における析出量について, 供試ガス中の炭素量に対して占める割合を計算した.

CH_4 を供試した実験の場合, 最大炭素析出厚さ約 6[μm]となった実験条件における炭素析出量は約 0.0037[g]であった. この析出量に相当する CH_4 質量は式(3-5)により 4.933×10^{-3} [g]であることがわかった.

$$m_{\text{CH}_4, \text{coke}} = m_{\text{coking}} \times \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{C}}} \quad (3-5)$$

ここで, M は分子量である. 一方, 実験中に供給された CH_4 質量は式(3-6)より 1.603[g]であった.

$$m_{\text{CH}_4, \text{supply}} = Qt = \left(\frac{PQ}{\hat{R}/M_{\text{CH}_4}} \right) T \quad (3-6)$$

ここで, P は圧力, Q は体積流量, t は実験時間, \hat{R} は一般ガス定数, T は温度である. これらの結果より, コーキングに寄与した CH_4 質量は供給質量の 0.308%

と小さい割合であることが判明した。

$\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した実験の場合、最大炭素析出厚さ約 440[μm]となった実験条件における炭素析出量は約 0.0782[g]であった。供試ガスの供給量は式(3-7)により 2.324[g]である。

$$m_{\text{supply}} = Qt = \frac{PQt}{\hat{R}T / (0.95M_{\text{CH}_4} + 0.05M_{\text{C}_3\text{H}_8})} \quad (3-7)$$

このうち、供試ガス中に含まれる炭素量は式(3-8)より約 1.763[g]であった。

$$C_{\text{Gas}} = m_{\text{supply}} \frac{(0.95M_{\text{CH}_4\text{coke}} + 0.05M_{\text{C}_3\text{H}_8\text{coke}})}{(0.95M_{\text{CH}_4} + 0.05M_{\text{C}_3\text{H}_8})} \quad (3-8)$$

この結果、コーキングに寄与した供試ガス中炭素質量は供給質量の約 4.436%と小さい割合であることが判明した。

BE を供試した実験の場合、最大炭素析出量は 0.0126[g]であった。供試ガス供給量は式(3-9)を利用し、以下の式より 4.7831[g]である。

$$m_{\text{supply}} = Qt = \frac{PQt}{\hat{R}T / (0.97435M_{\text{GN}_2} + 0.02565M_{\text{BE}})} \quad (3-9)$$

このうち、供試ガス中に含まれる炭素量は式(3-10)より約 0.0457[g]であった。

$$C_{\text{Gas}} = m_{\text{supply}} \frac{(0.025655M_{\text{BE-coke}})}{(0.97435M_{\text{GN}_2} + 0.025655M_{\text{BE}})} \quad (3-10)$$

この結果、コーキングに寄与した供試ガス中炭素質量は供給質量の約 27.6%と高い割合であることが判明した。この理由として、供試ガス中の BE 混合濃度は LNG の場合と比較して小さいため、供試ガス中の BE の熱分解の進行が速く、LNG よりも炭素生成まで反応が進行した割合が高いためと考えられる。

以上の結果より、コーキング析出量は C_3H_8 濃度や加熱温度の上昇に伴い増大し、再生冷却性能の低下や推進剤噴射器流路の狭窄を引き起こす原因になる可能性がある。コーキングに寄与したガス質量は CH_4 で供給質量の約 0.3%、 C_3H_8 混合ガスで約 4.436%と小さい割合であることが判明した。一方、BE を供試した場合では約 27.6%と高い割合であることが判明した。以上より、LNG を燃料とする場合 C_3H_8 濃度や加熱温度による析出量の変化に注意し、BE を燃料とする場合コーキングが活性化する温度に注意する必要があると考えられる。

表 3-7 質量変化測定結果

(a) LNG コーキング実験

実験条件				質量変化 [g]	
供試ガス	C ₃ H ₈ 濃度 [vol%]	金属材料	実験温度[K]		
CH ₄ (純度99.99%)	0	Inconel718	773～1123	0.0009	
			773	0.0007	
			973	0.0014	
			1073	0.0026	
		Inconel600(1)	773～1123	0.0001	
			773	0.0002	
			973	-0.003	
			1073	0.0002	
		A286	773～1123	-0.0055	
			773	0.0001	
			973	-0.0045	
			1073	0.0037	
GN ₂ +C ₃ H ₈	約1	SMC	常温～1273	0.0002	
			900	-0.0012	
			1000	-0.0011	
			1100	-0.0084	
		Inconel600(2)	常温～1273	0.0068	
			1000	0.0005	
		Hastelloy-X	常温～1273	0.0086	
			1000	0.0102	
	約3	SMC	常温～1273	0.0037	
	1000		0.0002		
	約5		常温～1273	0.0086	
	1000		0.0004		
CH ₄ +C ₃ H ₈	約1	SMC	常温～1273	0.0174	
			900	-0.0002	
			1000	0.0007	
			1100	0.0003	
		Inconel600(2)	常温～1273	0.0474	
			900	0.002	
			1000	0.0057	
			1100	0.0184	
		Hastelloy-X	常温～1273	0.0394	
			900	0.0027	
			1000	0.0024	
			1100	0.0074	
	約3	SMC	常温～1273	0.0217	
			1000	0.0001	
		Inconel600(2)	常温～1273	0.0589	
			1000	0.0105	
		Hastelloy-X	常温～1273	0.0445	
			1000	0.0197	
		約5	SMC	常温～1273	0.0279
				1000	0.0004
	Inconel600(2)		常温～1273	0.0676	
			1000	0.0782	
	Hastelloy-X		常温～1273	0.0583	
			1000	0.0336	
OMC	常温～1273		0.0336		
	1000		0.0008		

(b) BE コーキング実験

供試ガス	供試金属	温度[K]	実験前質量[g]	実験後質量[g]	質量変化[g]
GN ₂ +BE	Inconel600(2)	550	0.7521	0.7519	-0.0002
		750	0.7369	0.7371	0.0002
		850	0.7484	0.7610	0.0126
		950	0.7566	0.7684	0.0118
		1000	0.6891	0.6906	0.0015
		1100	0.7537	0.7545	0.0008
	SMC	540	0.9186	0.9172	-0.0014
		750	0.9297	0.9300	0.0003
		850	0.9082	0.9083	0.0001
		950	0.8899	0.8900	0.0001
		1000	0.8985	0.8977	-0.0008
		1100	0.9016	0.9019	0.0003
	OFHC	550	0.9469	0.9469	0.0000
		750	0.9786	0.9786	0.0000
		850	0.8830	0.8829	-0.0001
		950	0.8606	0.8606	0.0000
		1000	0.9402	0.9405	0.0003
		1100	0.8572	0.8571	-0.0001
	SUS316	1100	0.8992	0.9000	0.0008
		490	0.7819	0.7820	0.0001
		550	0.7293	0.7293	0.0000
		750	0.7690	0.7688	-0.0002
		750	0.7594	0.7595	0.0001
		850	0.7825	0.7895	0.0070
		950	0.7870	0.7868	-0.0002
		1000	0.7455	0.7458	0.0003
	Ni	1100	0.7838	0.7840	0.0002
		550	0.8876	0.8876	0.0000
		750	0.8823	0.8857	0.0034
		850	0.8875	0.8943	0.0068
		950	0.8840	0.8855	0.0015
		1000	0.8834	0.8851	0.0017
		1100	0.8858	0.8868	0.0010

3-5-4 表面組成評価

3-5-4-1 表面観察

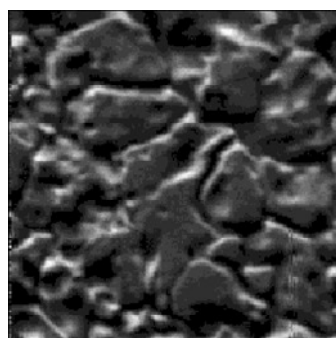
表面観察結果例として、各供試ガスを供試した実験前後の金属表面 SEM 画像を図 3-9～図 3-11 に示す。図 3-9 は CH₄ を供試した 973K 等温実験，図 3-10 は CH₄+C₃H₈ 混合ガス（C₃H₈ 濃度約 5%）を供試した 1000K 等温実験，図 3-11 は BE を供試した 850K 等温実験である。

図 3-9 より，CH₄ を供試した実験では Inconel718，Inconel600(1)表面は実験前後で差異がないが，A286 実験前後で差異が確認できた。この原因として析出物により金属表面が覆われたことや加熱による化合物生成の影響が考えられる。

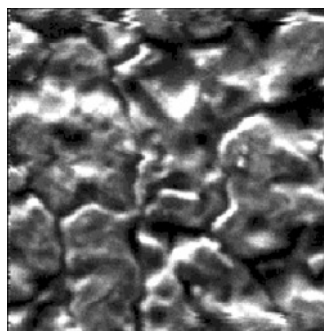
図 3-10 より，CH₄+C₃H₈ 混合ガスを供試した実験では SMC，OMC 表面は実験前後で変化していないが，Inconel600(2)，Hastelloy-X 実験後表面は実験前に露出していた金属表面が確認できない。この原因はコーキングによる析出物が表面

を覆ったためであり、これは後述する成分分布評価からも判断できる。

図 3-11 より、BE を供試した実験では Ni が含まれる Inconel600(2), Ni, SUS316 は表面の黒色への変化がありコーキングによる析出物が確認され、銅系金属の SMC, OFHC では実験前に見られる加工痕が実験後には確認できない。この原因は加熱により銅表面が変化したためであると推測される。

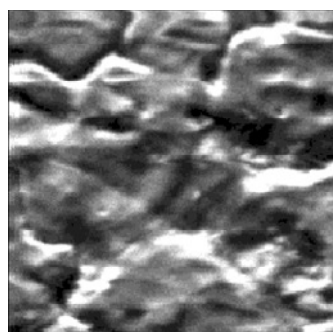


実験前

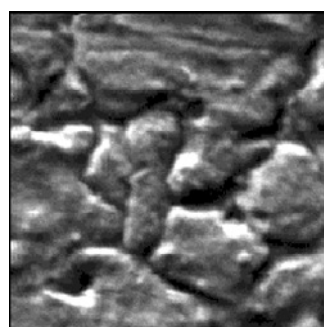


973K 等温実験後

(a) Inconel718

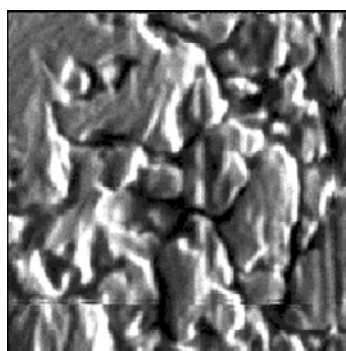


実験前

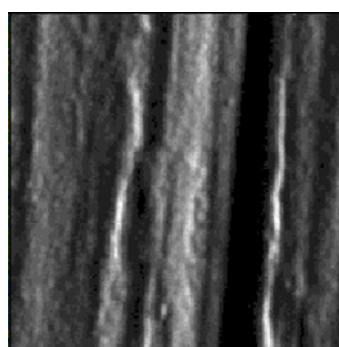


973K 等温実験後

(b) Inconel600(1)



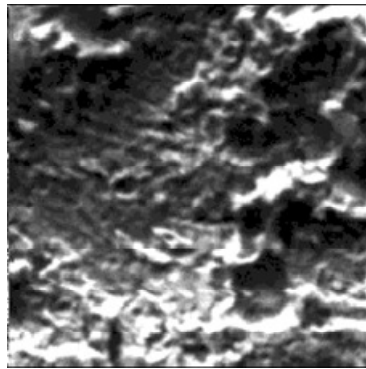
実験前



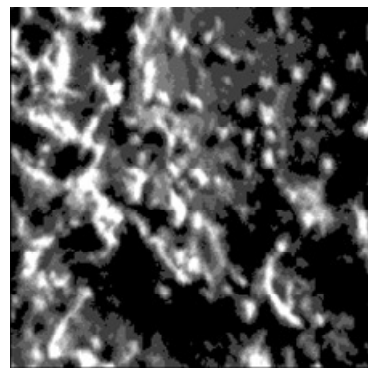
973K 等温実験後

(c) A286

図 3-9 表面観察結果 (CH₄ 供試実験)

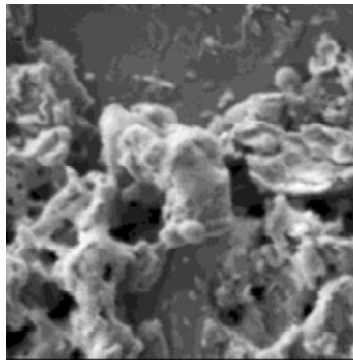


実験前

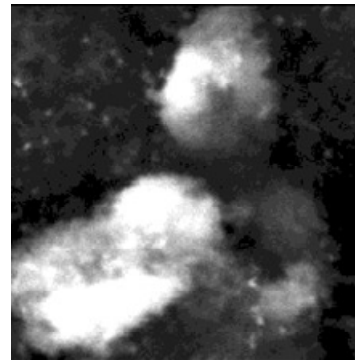


1000K 等温実験後

(a) SMC

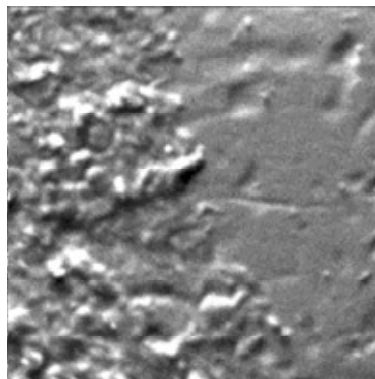


実験前

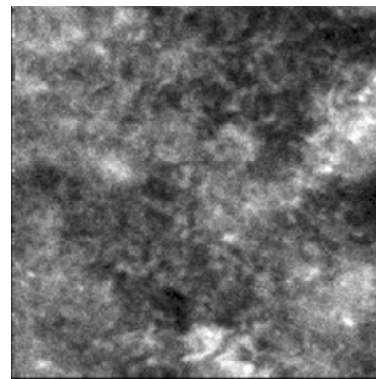


1000K 等温実験後

(b) Inconel600(2)

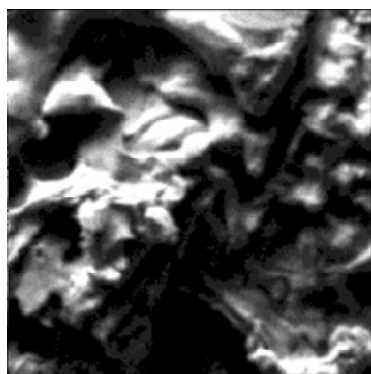


実験前

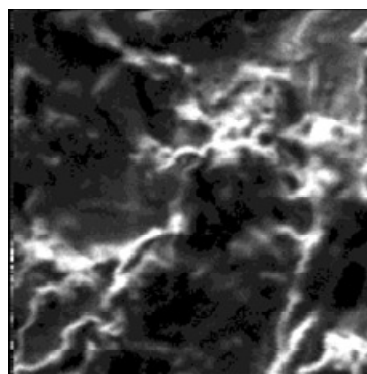


1000K 等温実験後

(c) Hastelloy-X



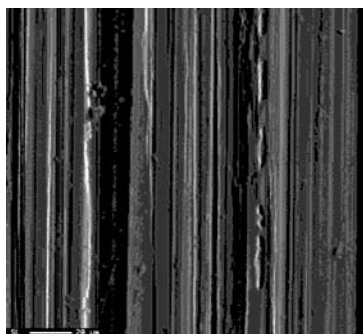
実験前



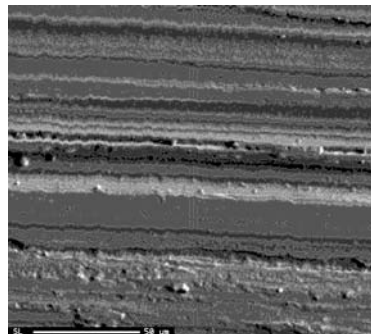
1000K 等温実験後

(d) OMC

図 3-10 表面観察結果 ($\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス供試実験)

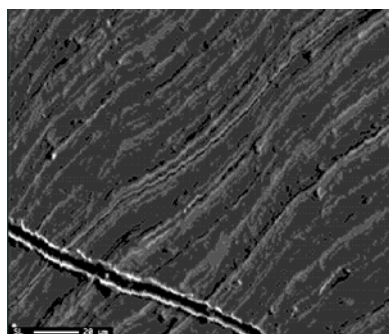


実験前

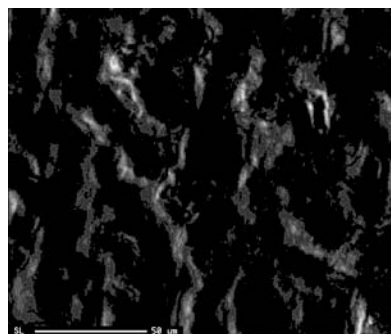


850K 等温実験後

(a) Inconel600(2)

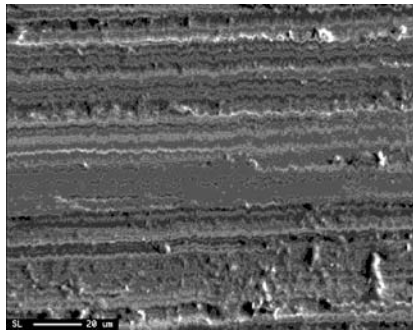


実験前

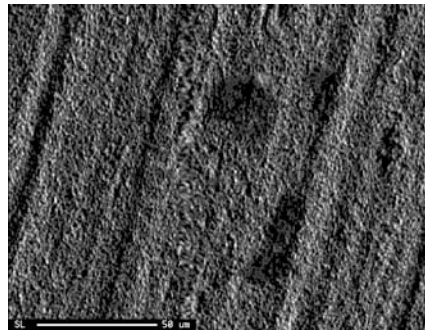


850K 等温実験後

(b) Ni

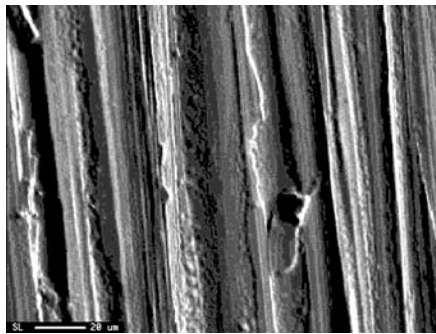


実験前

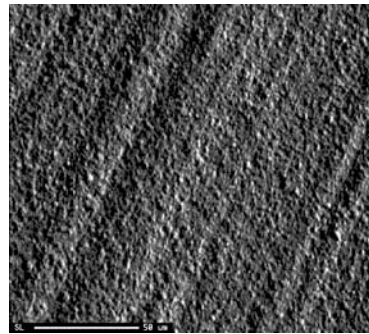


850K 等温実験後

(c) SMC

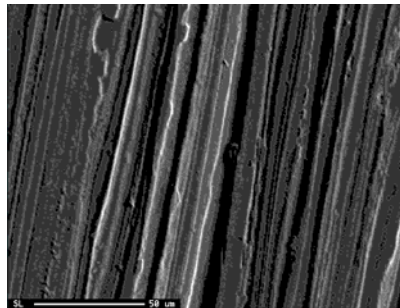


実験前

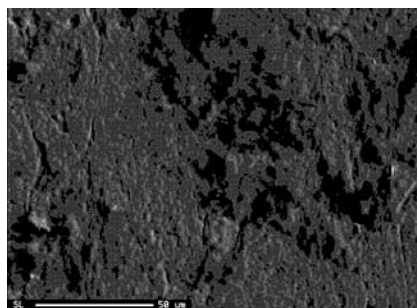


850K 等温実験後

(d) OFHC



実験前



850K 等温実験後

(e) SUS316

図 3-11 表面観察結果 (BE 供試実験)

3-5-4-2 EPMA 分析（表面組成特定）

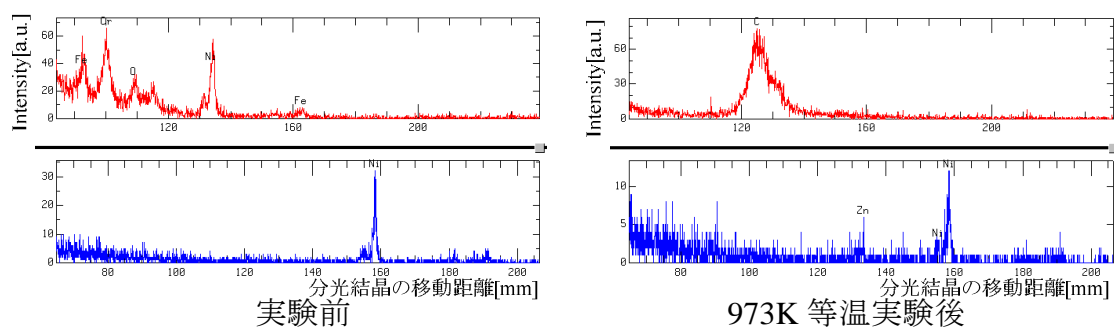
実験に供試した金属の表面組成を特定するため実施した EPMA 定性分析結果を図 3-12～図 3-14 に示す。図 3-12 は CH_4 を供試した 973K 等温実験，図 3-13 は $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス（ C_3H_8 濃度 5%）を供試した 1000K 等温実験，図 3-14 は BE を供試した 850K 等温実験のスペクトルを示す。

図 3-12 より， CH_4 を供試した実験では全金属材料で実験後に炭素のピークが検出された。特に実験後 Inconel718，Inconel600(1)では実験前に検出された金属組成である Ni や Cr が検出されておらず，表面が炭素に覆われたことがわかる。

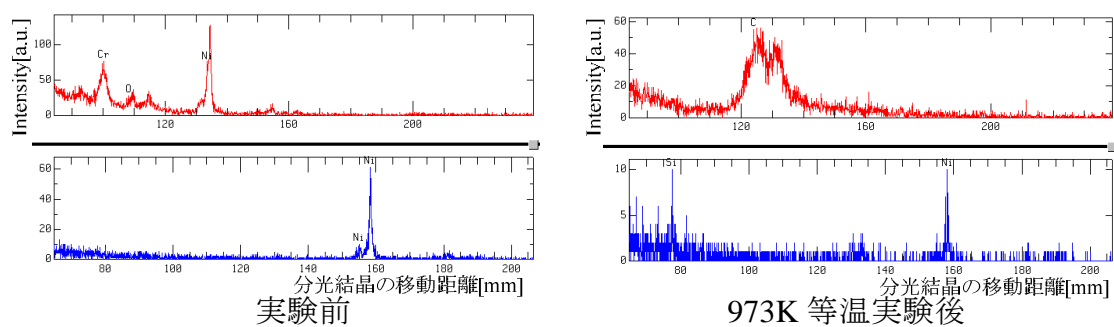
図 3-13 より， $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した実験では触媒効果を有する Inconel600(2)や Hastelloy-X は炭素のピークのみ検出され，金属組成が検出されていない。これより，触媒効果を有する金属表面は炭素で覆われていたと判明した。一方，触媒効果を有さない SMC や OMC では，実験前後で検出されたピークに有意差は見られなかった。そのため，触媒効果を有さない金属では炭素が析出していない可能性が示唆された。ただし，1100K 等温実験，昇温実験では実験後 SMC より炭素のピークが検出された。

図 3-14 より，BE を供試した実験では何れの金属も実験後に炭素や酸素のピークが検出されており，表面が炭素で覆われていることや酸化物が形成された可能性が示唆された。

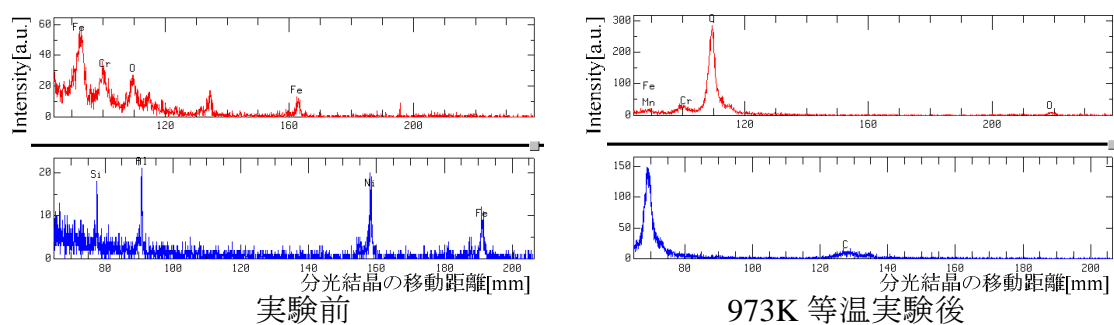
以上の結果より，LNG における炭素の析出は触媒効果の影響を受けることが明らかとなった。そこで， $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスにおける熱分解反応の挙動と合わせ考察した結果，炭素の析出は 1000[K]以下では触媒効果を有する金属表面へ集中する。しかし 1100[K]以上の高温では触媒効果の有無に関わらず熱分解反応が活発になり，触媒効果の有さない金属表面にも炭素が析出すると推測できる。一方，BE では何れの金属も触媒効果を有しており，金属に酸素の付着並びに炭素の析出が集中したと推測できる。



(a) Inconel718

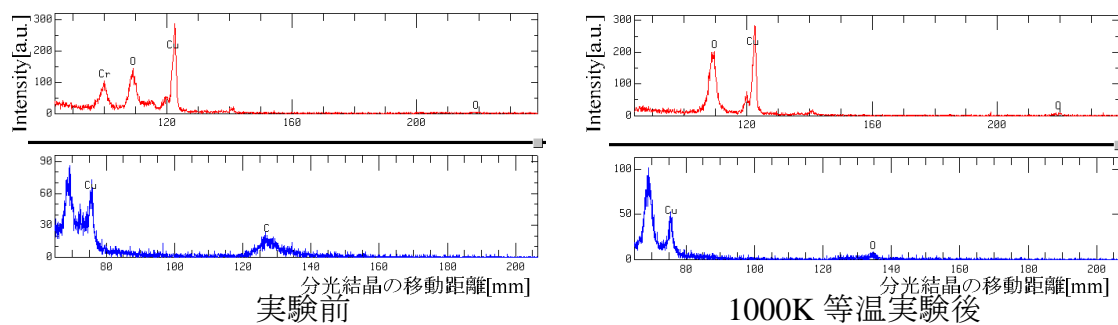


(b) Inconel600(1)

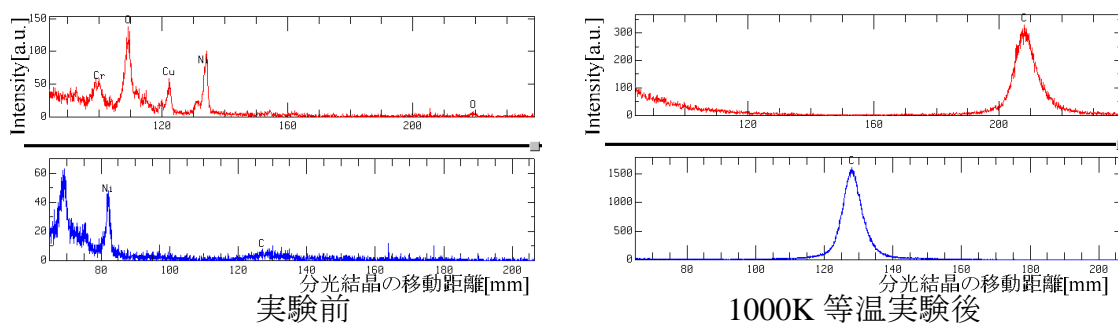


(c) A286

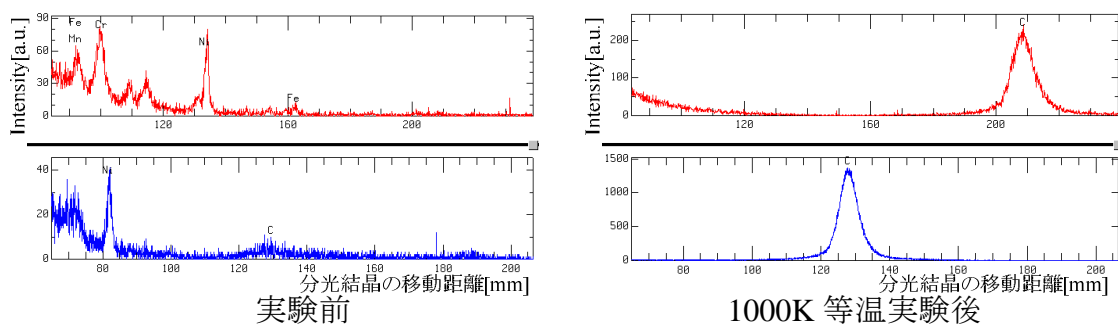
図 3-12 EPMA 定性分析結果 (CH₄ 供試実験)



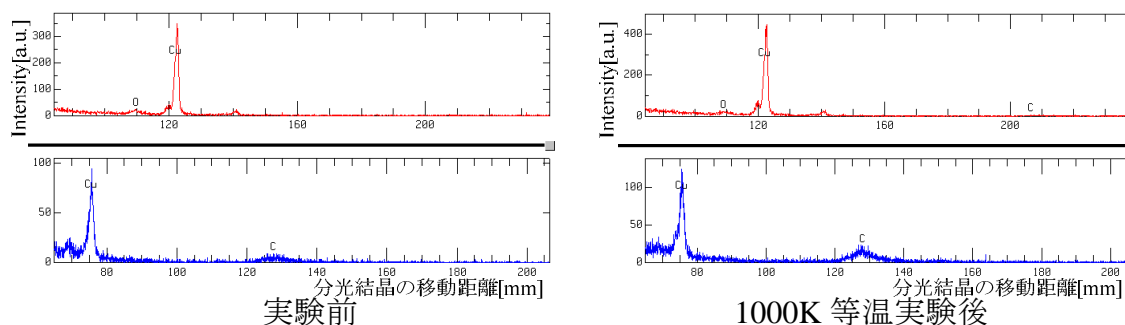
(a) SMC



(b) Inconel600(2)

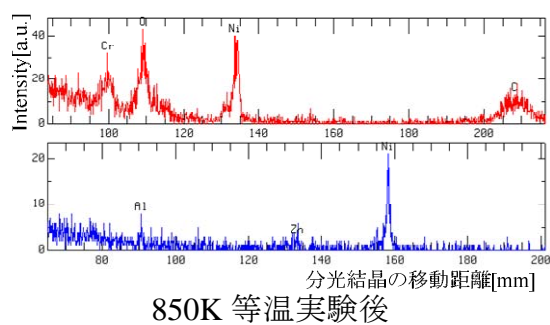
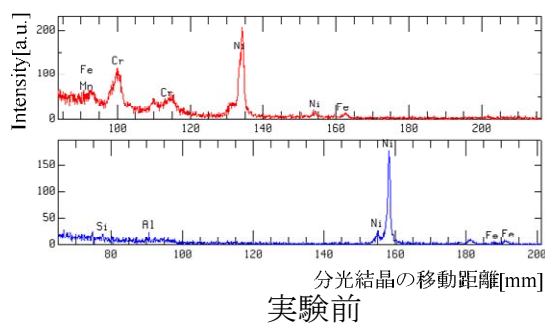


(c) Hastelloy-X

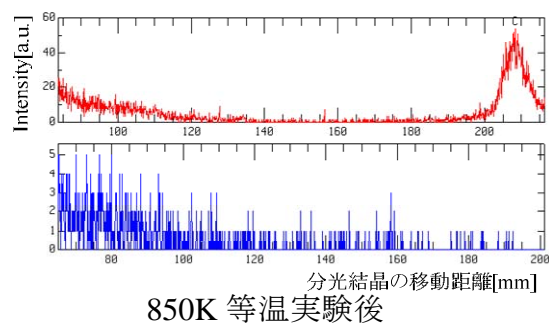
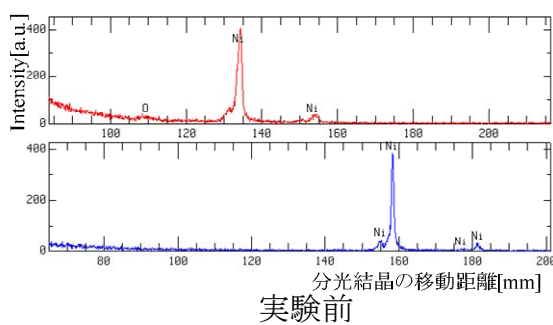


(d) OMC

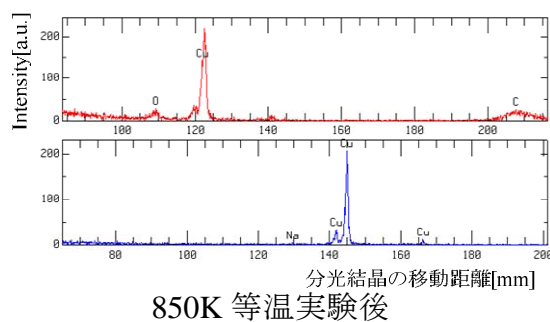
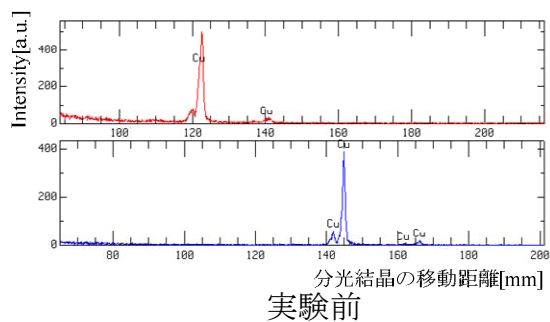
図 3-13 EPMA 定性分析結果 ($\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス 供試実験)



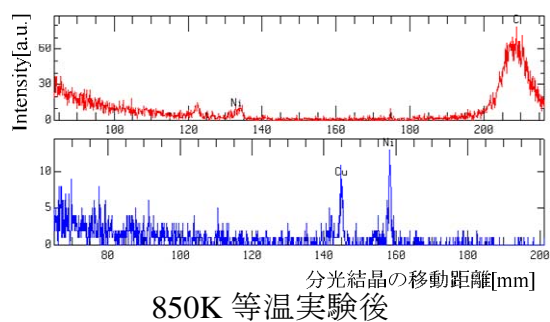
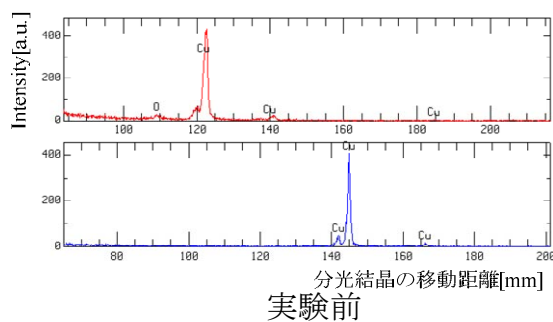
(a) Inconel600(2)



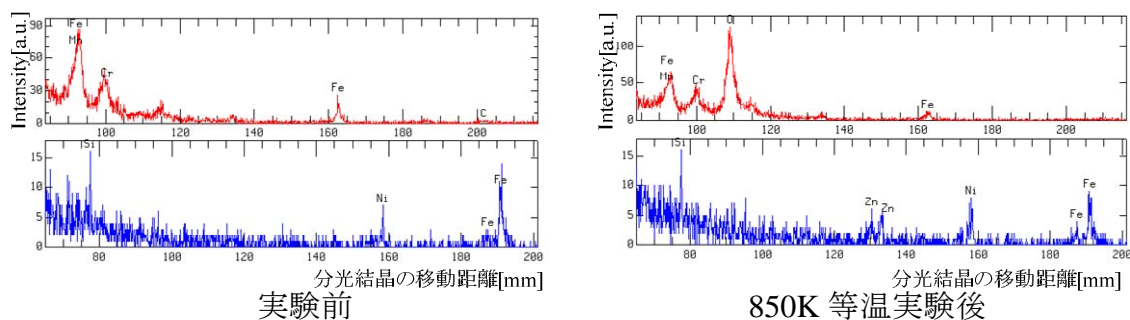
(b) Ni



(c) SMC



(d) OFHC



(e) SUS316

図 3-14 EPMA 定性分析結果 (BE 供試実験)

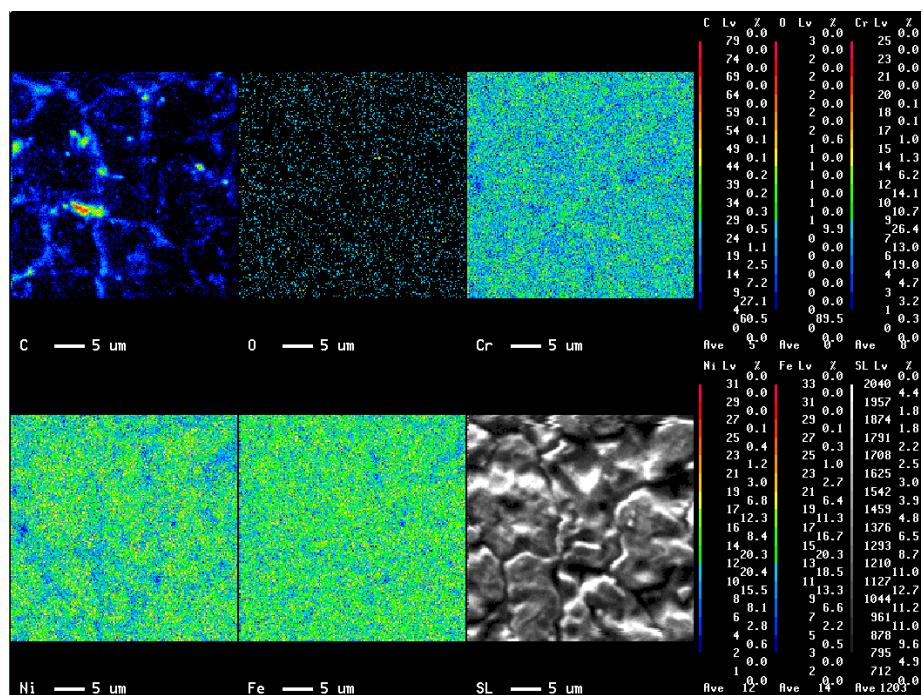
3-5-4-3 EPMA 分析 (組成分布評価)

金属表面の組成分布を解明するために実施した EPMA 面分析結果を図 3-15～図 3-17 に示す. 図 3-15 は CH_4 を供試した 973K 等温実験後, 図 3-16 は $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス (C_3H_8 濃度 5%) を供試した 1000K 等温実験後, 図 3-17 は BE を供試した 850K 等温実験後のスペクトルを示す. 同図は金属表面の一定面積 (本分析では $30[\mu\text{m}]\times 30[\mu\text{m}]$) について定性分析を実施し, 検出されたピークを色で表している.

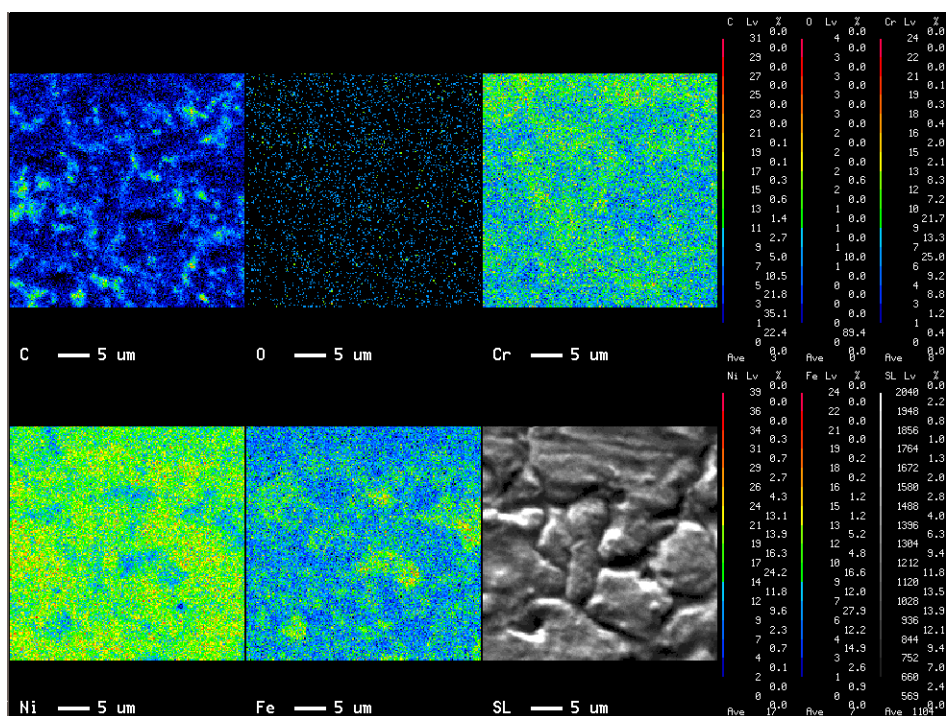
図 3-15 より, 金属材料に析出した炭素のピークは金属組織の溝部で強く検出されており, 炭素の分布にはバラツキが見られた. これより炭素は金属表面に発生した炭素核を中心として析出が進行すると推測できる.

図 3-16 より, Inconel600(2)や Hastelloy-X では金属表面全体が析出した炭素で覆われていることが判明した. 一方, 触媒効果を有さない SMC や OMC では金属表面に炭素はほとんど析出していない. ただし昇温実験後金属を分析した結果, 加熱温度が 1273[K]まで達した場合, 触媒効果の有無に関わらず金属表面は析出物で覆われることが判明した.

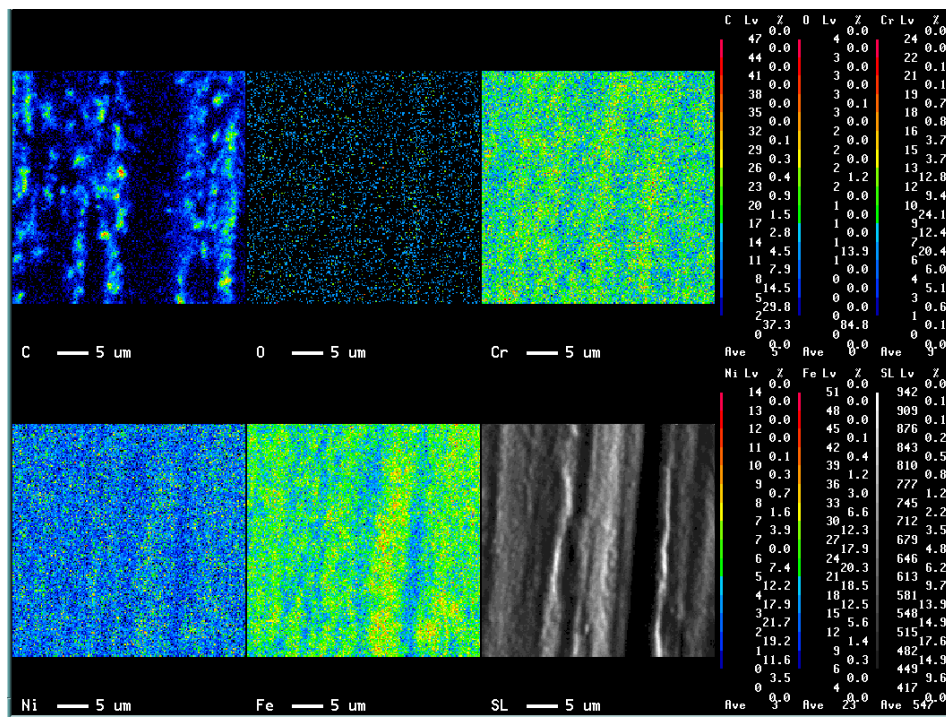
図 3-17 より, Inconel600(2), Ni, SMC, SUS316 では金属表面への炭素の析出が確認された. また, Inconel600(2)や SUS316 では検査面全面に酸素も確認されており, 表面全体に酸素が付着していた. これより, 供試金属表面は炭素や酸素により変質している可能性が示唆された.



(a) Inconel718

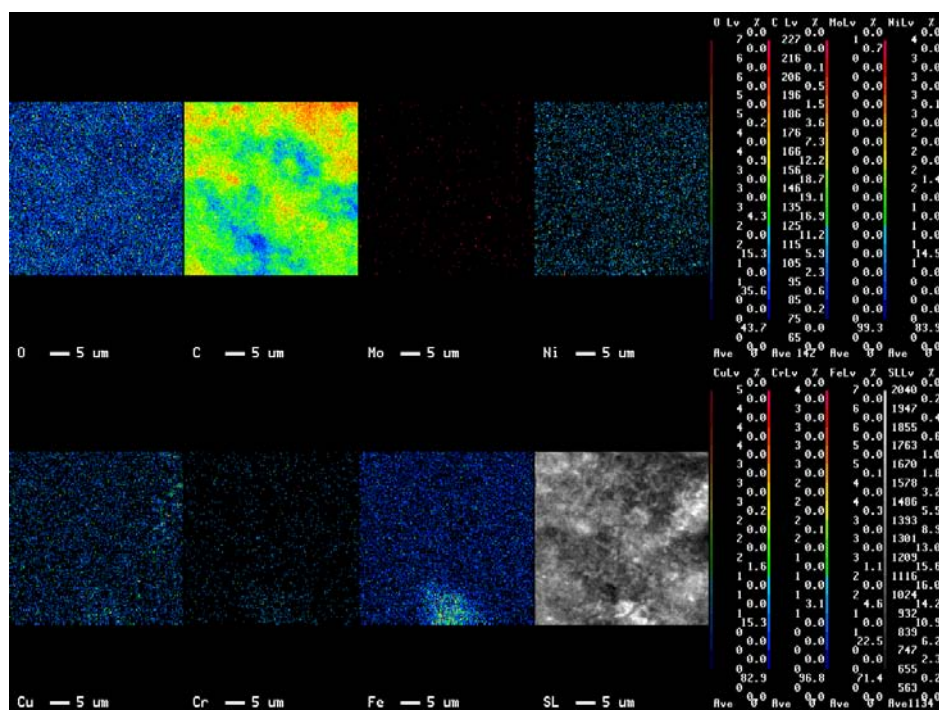


(b) Inconel600(1)

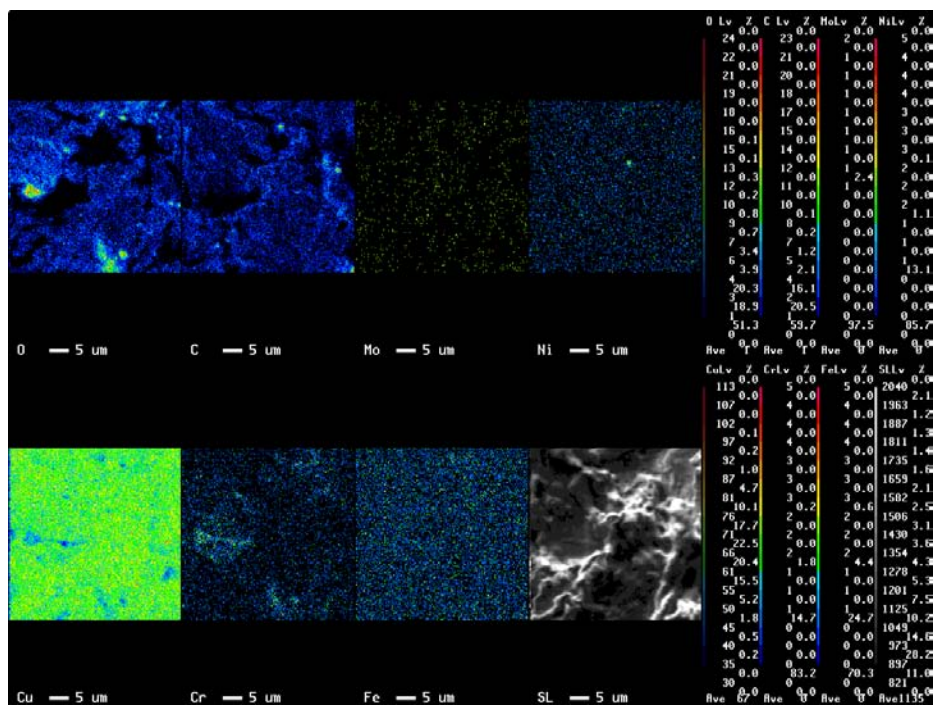


(c) A286

図 3-15 EPMA 面分析結果 (CH₄ 供試実験)

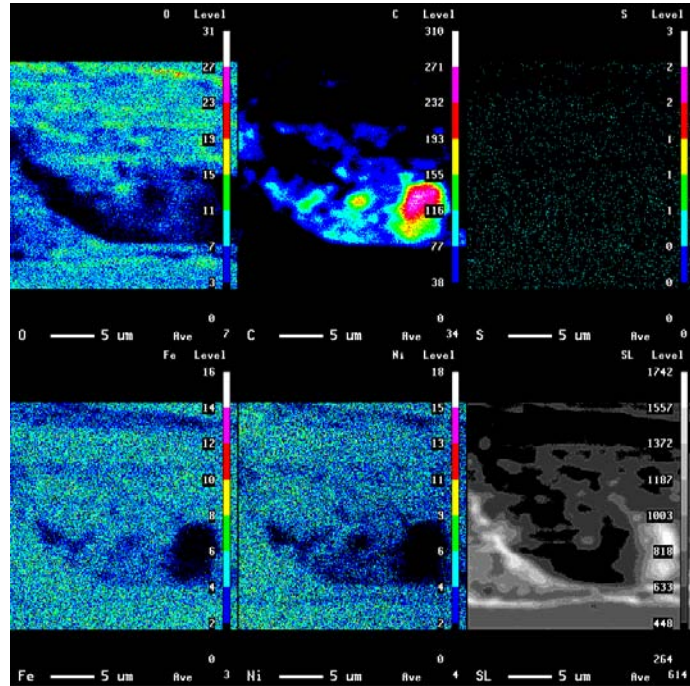


(c) Hastelloy-X

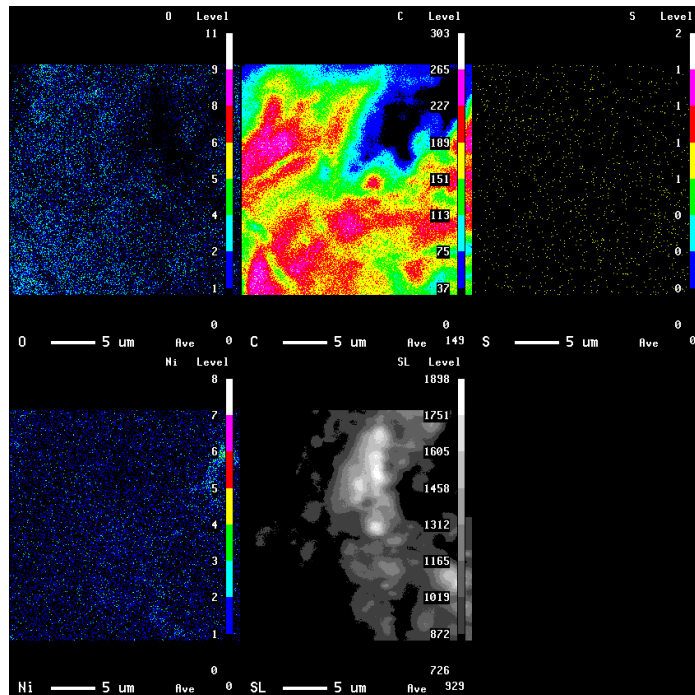


(d) OMC

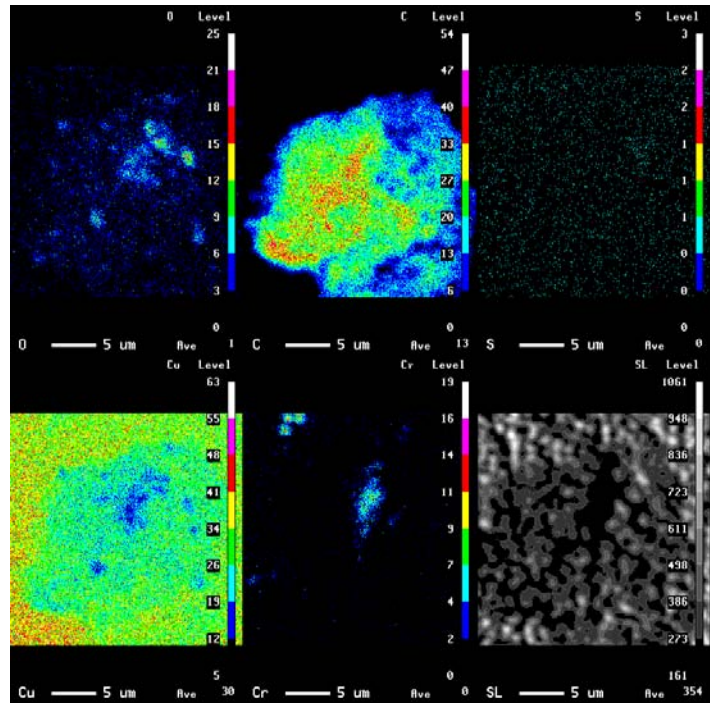
図 3-16 EPMA 面分析結果 ($\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス供試実験)



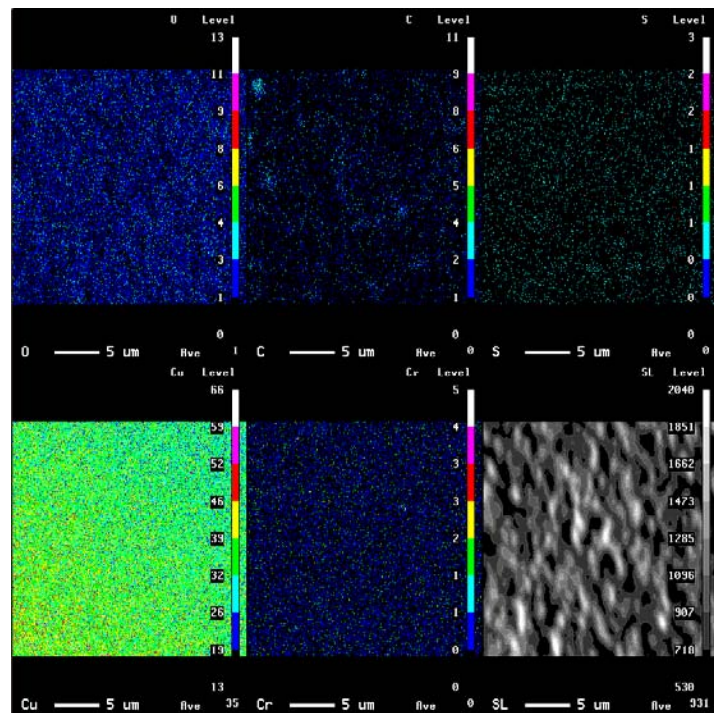
(a) Inconel600(2)



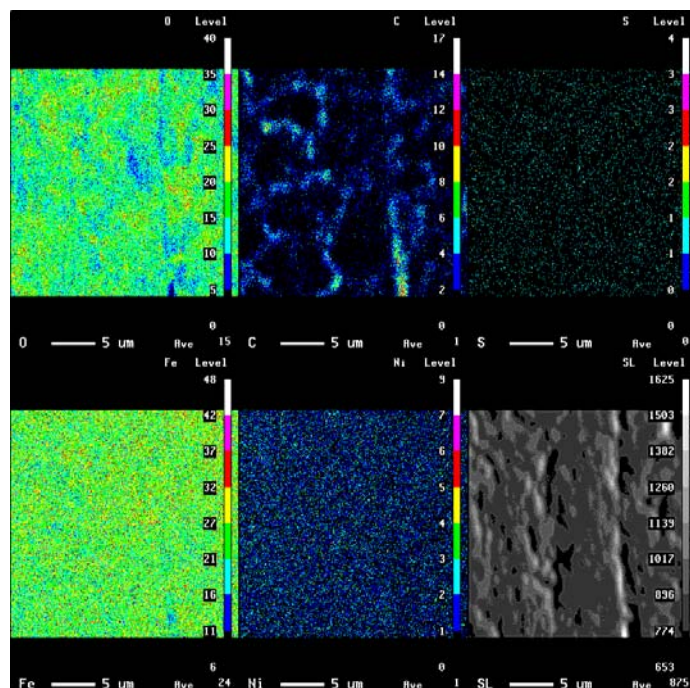
(b) Ni



(c) SMC



(d) OFHC

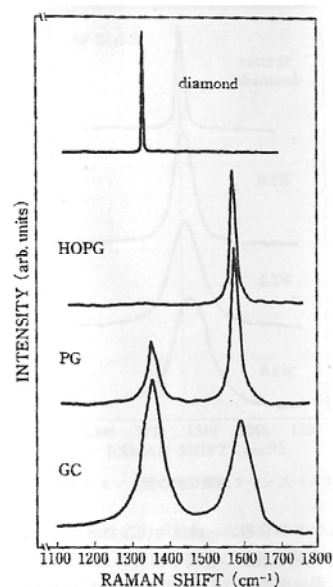


(e) SUS316

図 3-17 EPMA 面分析結果 (BE 供試実験)

3-5-5 表面結晶構造評価

金属表面結晶構造はラマン分析を実施し、検出されたスペクトルと図 3-18 に示す炭素成分のスペクトルを比較し評価した。図 3-18 には、diamond, HOPE, PG, GC のラマンスペクトルが示されている⁹⁾。diamond はダイヤモンド, HOPE はほぼ完全なグラファイト構造の Highly Oriented Pyrolytic Graphite, PG は熱分解炭素 (グラファイト構造が乱れ、結晶格子が 200Å 程度に変化したもの) である Pyrolytic Graphite, GC は無定形炭素である Glassy Carbon を表す。



各実験のラマン分析結果例を図 3-19～ 図3-18 炭素成分のラマンスペクトル 図 3-21 に示す。図 3-19 は CH₄ を供試した 973K 等温実験後並びに昇温実験後、図 3-20 は CH₄+C₃H₈ 混合ガス (C₃H₈ 濃度 5%) を供試した 1000K 等温実験後並びに昇温実験後、図 3-21 は BE を供試した 850K 等温実験後のスペクトルを示す。

図 3-19 より、CH₄ を供試した場合には 973K 等温実験後や A286 の昇温実験後

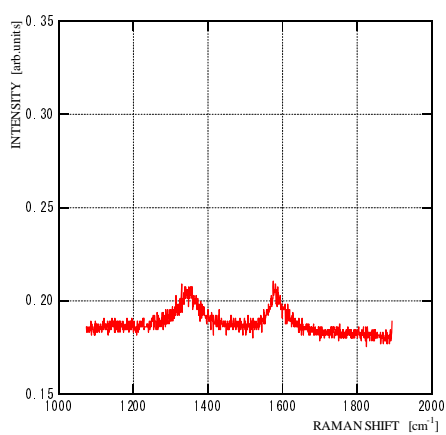
は無定形炭素, 昇温実験後の Inconel718 や Inconel600(1)は熱分解炭素が析出した.

図 3-20 より, $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した場合, 実験後金属から検出されたスペクトルは図 4-18 で示す PG と GC の中間となった. これより, 実験後金属表面は熱分解炭素や無定形炭素が析出していると推測できる.

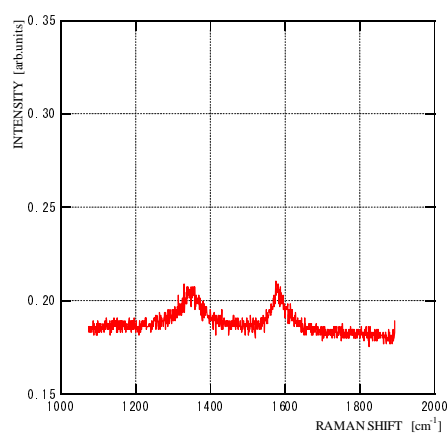
図 3-21 より, BE を供試した場合, 実験後金属から検出されたスペクトルは GC に近い形状を示した. これより, 実験後金属表面に析出した炭素は無定形炭素が主であると推測できる. また, Inconel600(2), SUS316 に見られる 550, 650[cm^{-1}]付近の小さなピークは酸化鉄 (Fe_2O_3) や酸化クロム (Cr_2O_3) のピークに近く, 表面に酸化鉄や酸化クロムが生成した可能性が示唆された.

以上の分析結果のうち, LNG では CH_4 を供試した場合は加熱温度により析出した炭素組成が変化することが解明された. この原因は昇温実験では 1000[K]までに析出した無定形炭素が 1273[K]まで加熱されることで, 結晶構造が変化したためと考えられる. なお, A286 では析出した炭素が A286 中鉄成分と結合を始めたため Inconel718 や Inconel600(1)と異なる傾向を示したと考えられる. $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスでは析出量が多く, 1000[K]以上の高温でも結晶構造が完全に変化できず, 熱分解炭素と無定形炭素が混在したと考えられる.

BE では, 熱分解反応に伴う無定形炭素の析出だけでなく, 鉄やクロム成分が酸化した可能性が示唆された. この原因として, BE 熱分解反応により酸化力の高いヒドロキシラジカルが生成され, 鉄やクロム成分が酸化されたためと考えられる. なお, 生成された酸化鉄 Fe_2O_3 は一般的に赤錆と呼称される酸化鉄であり, 酸化の進行により金属表面が錆びる可能性が示された.

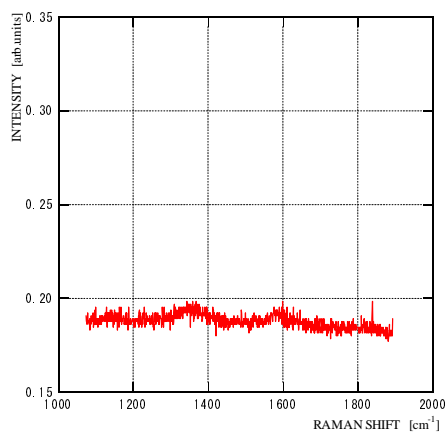


973K 等温実験後

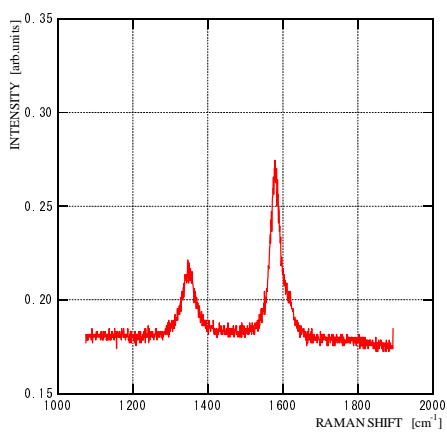


昇温実験後

(a) Inconel718

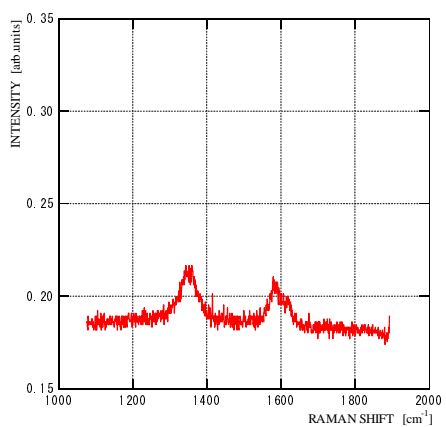


973K 等温実験後

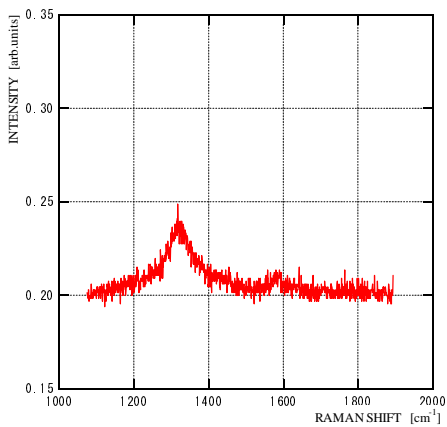


昇温実験後

(b) Inconel600(1)



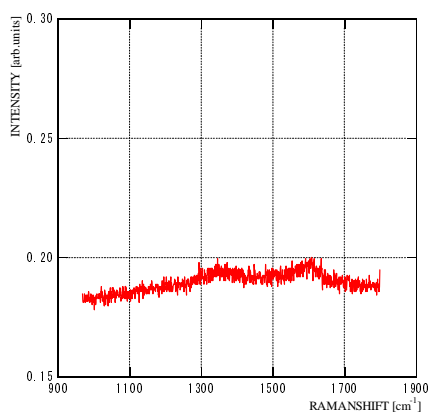
973K 等温実験後



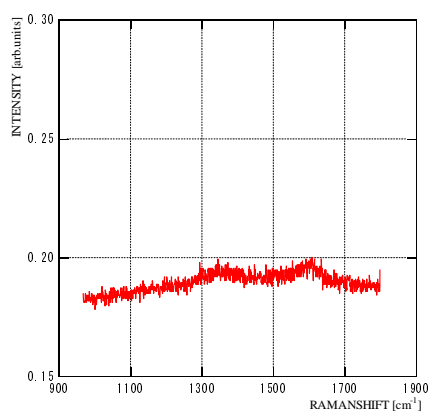
昇温実験後

(c) A286

図 3-19 ラマン分析結果 (CH₄ 供試実験)

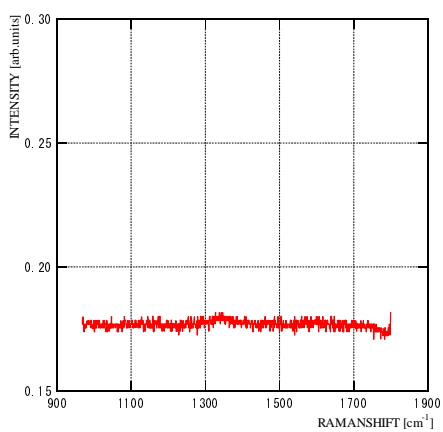


1000K 等温実験後

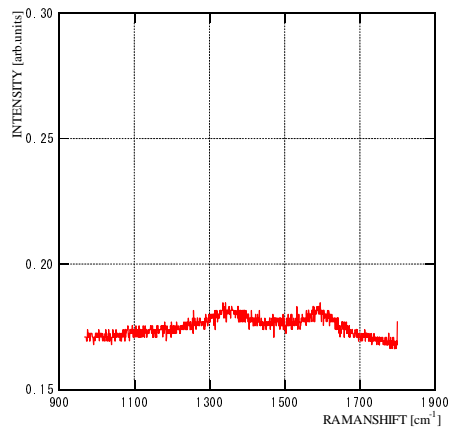


昇温実験後

(a) SMC

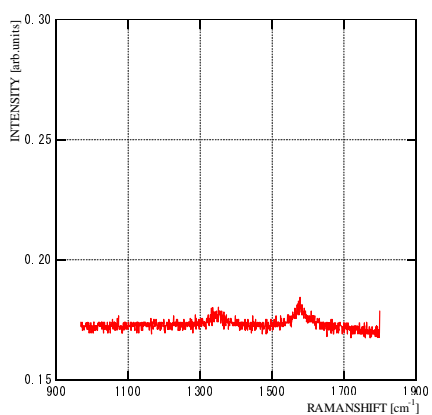


1000K 等温実験後

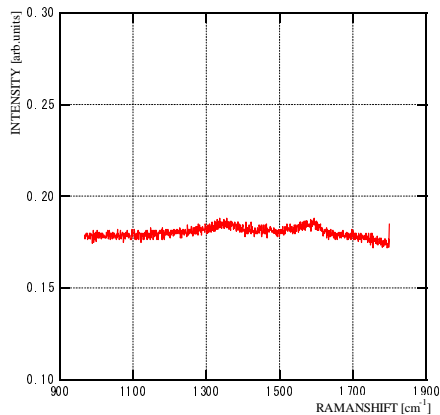


昇温実験後

(b) Inconel600(2)

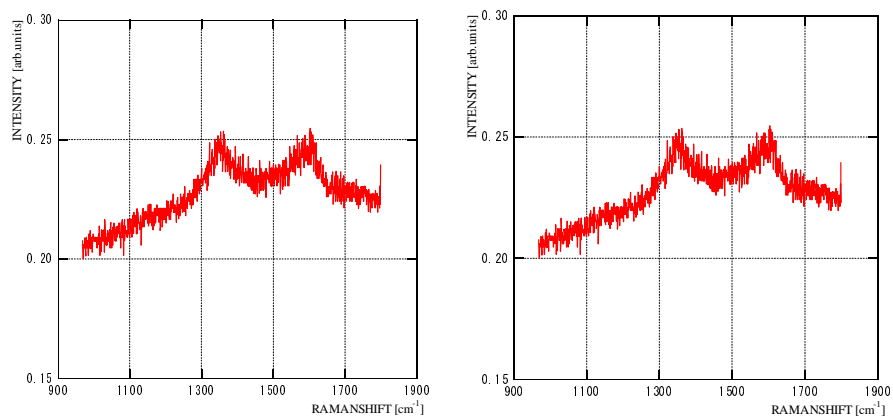


1000K 等温実験後



昇温実験後

(c) Hastelloy-X

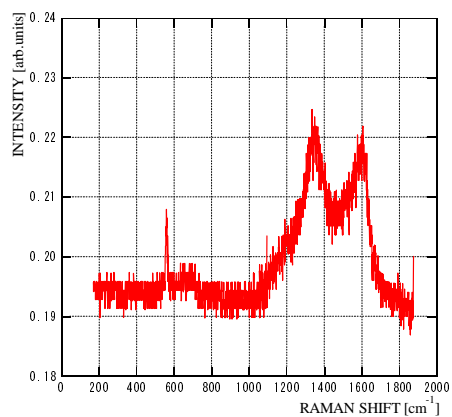


1000K 等温実験後

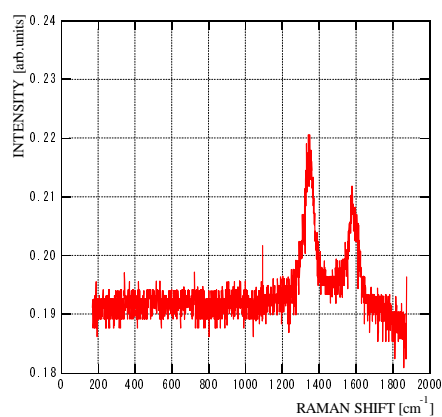
昇温実験後

(d) OMC

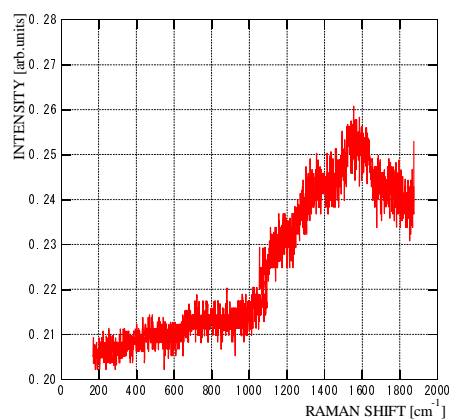
図 3-20 ラマン分析結果 ($\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス供試実験)



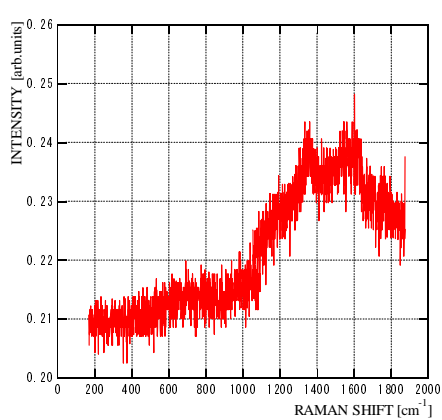
(a) Inconel600(2)



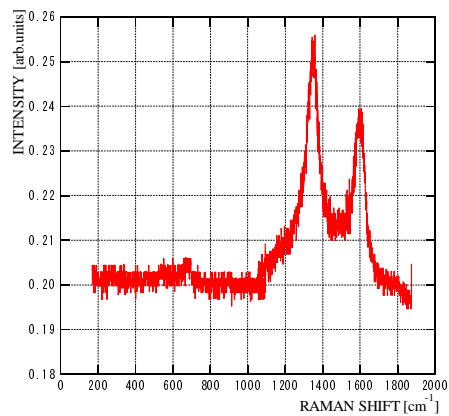
(b) Ni



(c) SMC



(d) OFHC



(e) SUS316

図 3-21 ラマン分析結果 (BE 供試実験)

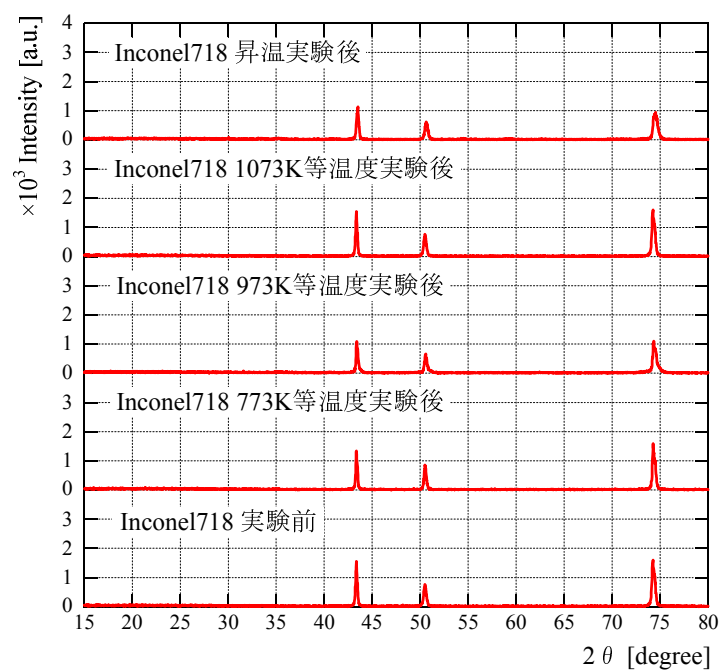
3-5-6 内部結晶構造評価

金属内部結晶構造はXRD分析を実施し、検出されたスペクトルより評価した。各実験のXRD分析結果例を図3-22～図3-24に示す。図3-22はCH₄を供試した実験、図3-23はCH₄+C₃H₈混合ガス（C₃H₈濃度5%）を供試した実験、図3-24はBEを供試した実験のスペクトルを示す。

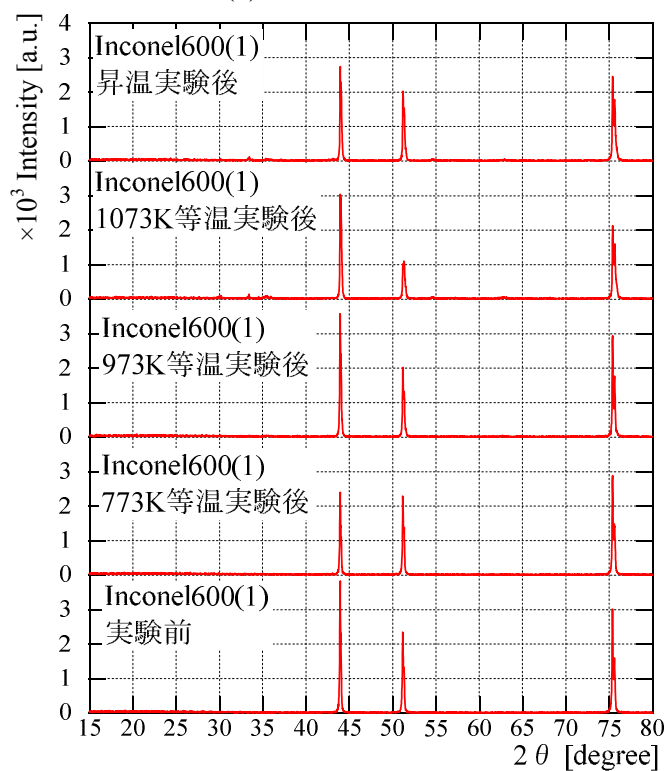
図3-22より、Inconel718やInconel600(1)では実験前と比較しピーク位置やピーク強度の関係がほぼ変化していない。この結果、Inconel718やInconel600(1)では実験前後の金属内部結晶構造（深さ約100[μm]まで）は変化しないことが判明した。また同図(c)より、A286では実験前後に検出されたピーク強度の関係に変化が見られた。この原因として、A286表面に生成された可能性のある炭化鉄（Fe₂C）による影響が考えられる。ただし、A286でもピーク位置に変化はないため、金属内部結晶構造は変化していないと考えられる。

図3-23より、SMCやOMCは実験前後より検出されたピーク位置やピーク強度の関係がほぼ変化していない。この結果、SMCやOMCは実験前後の金属内部結晶構造は変化していない。一方、Inconel600(2)やHastelloy-Xでは実験前後より検出されたピーク強度の関係に変化が見られた。実験後Inconel600(2)から検出されたピークはグラファイトであり、この原因として析出した熱分解炭素の影響が考えられる。また、実験後Hastelloy-Xから検出されたピークはFe₂Cであった。これより、Hastelloy-Xではコーキングは金属内部結晶構造に影響を与えることが解明された。

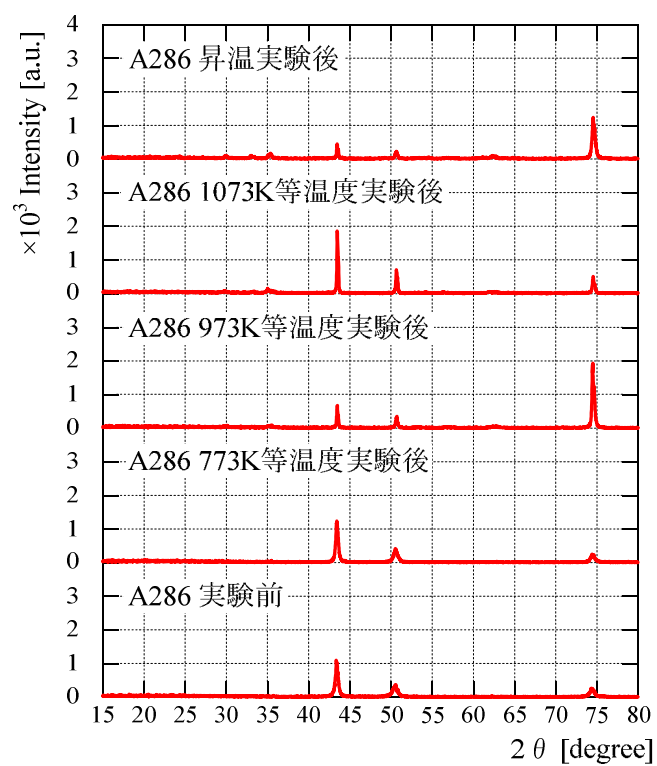
図3-24より、何れの金属も検出されたピーク位置が変化していない。この結果、BEを供試した金属内部結晶構造は変化していないことが判明した。ただし、ピーク強度が変化した原因として、加熱により金属内の結晶格子に変化が生じたためと推測できる。



(a) Inconel718

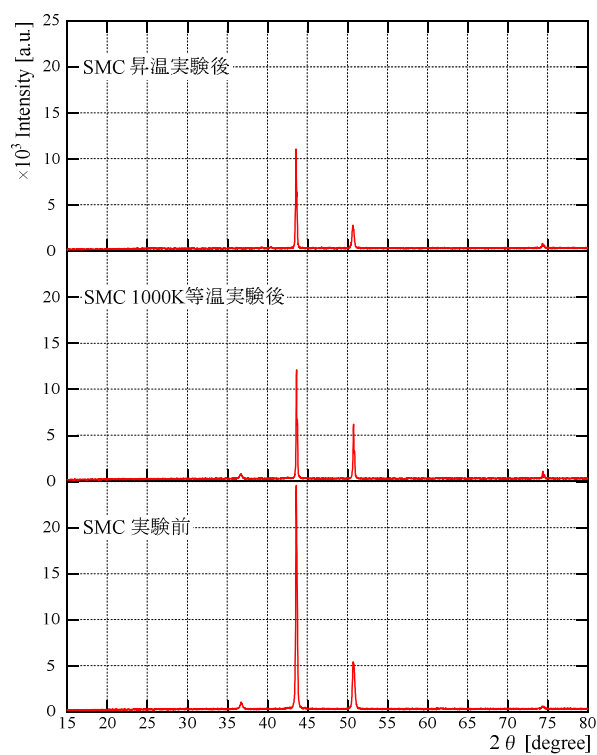


(b) Inconel600(1)

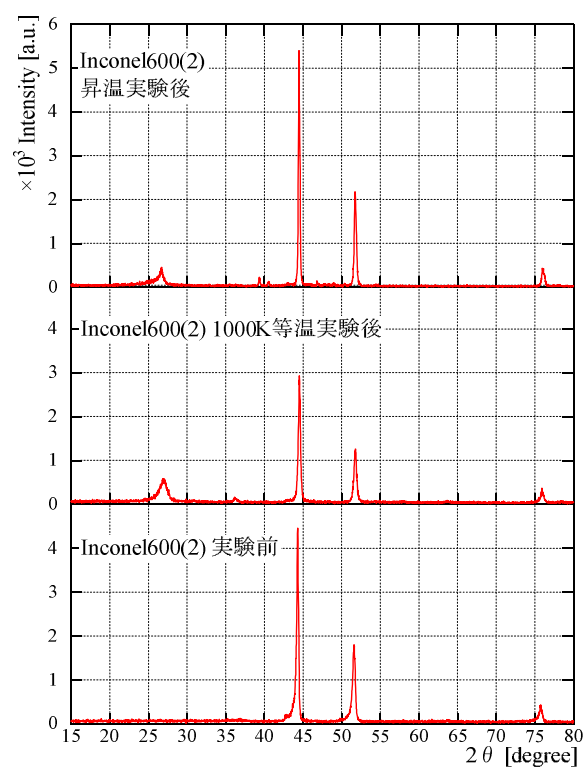


(c) A286

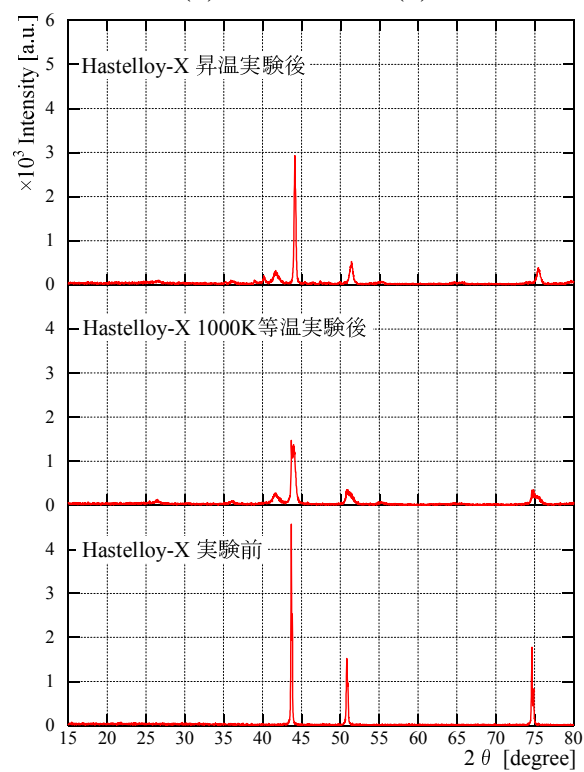
図 3-22 XRD 分析結果 (CH_4 供試実験)



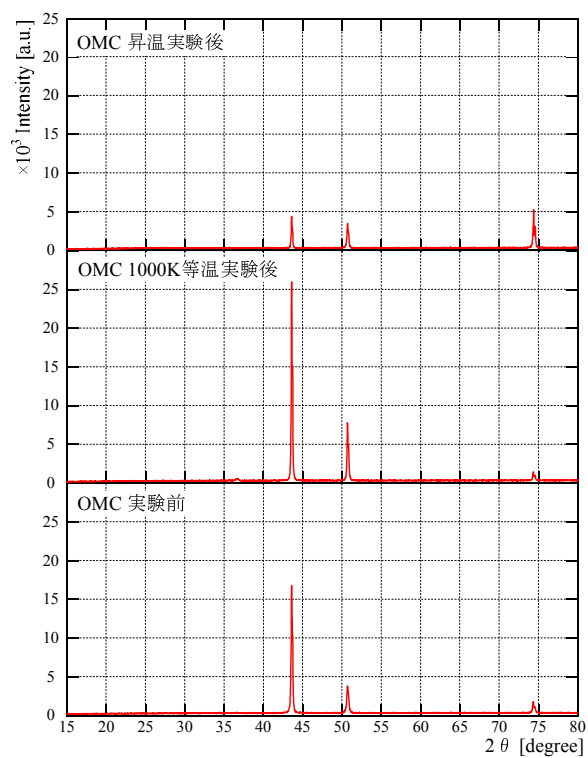
(a) SMC



(b) Inconel600(2)

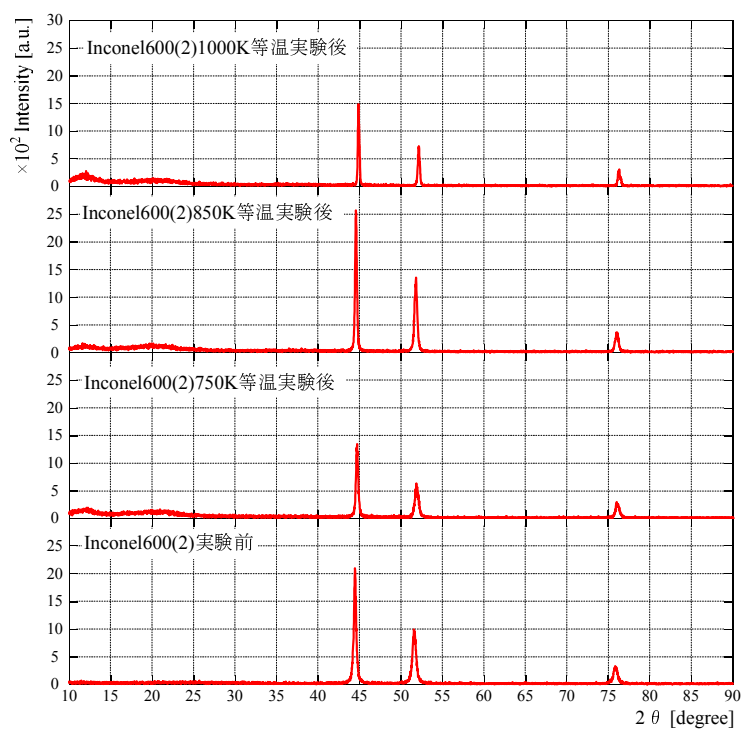


(c) Hastelloy-X

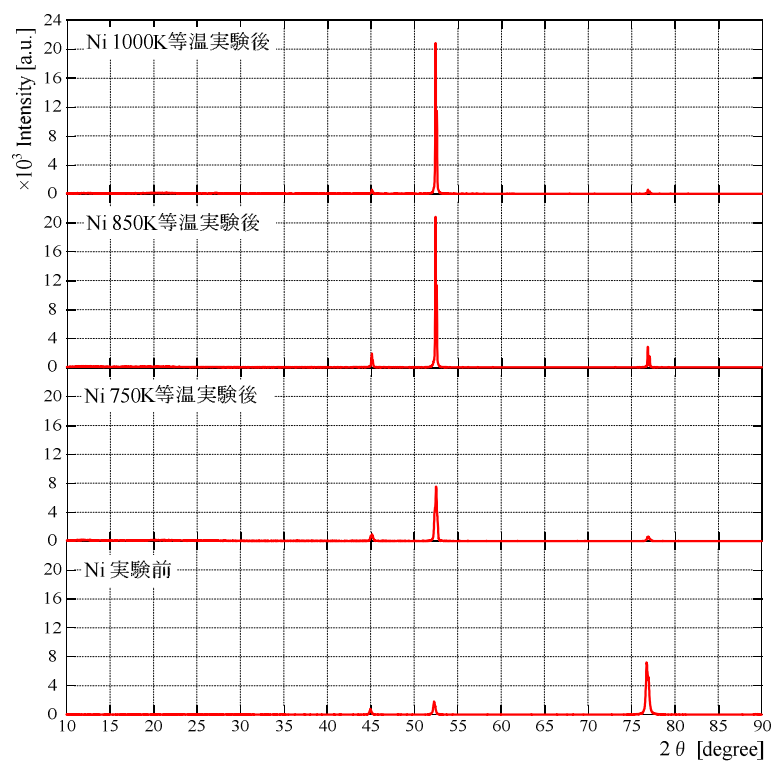


(d) OMC

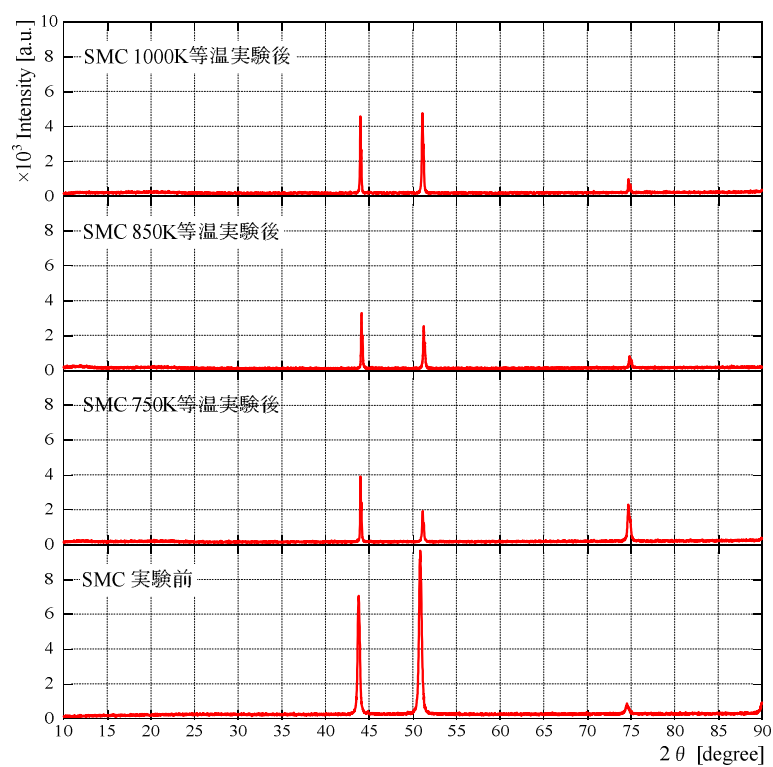
図 3-23 XRD 分析結果 ($\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス 供試実験)



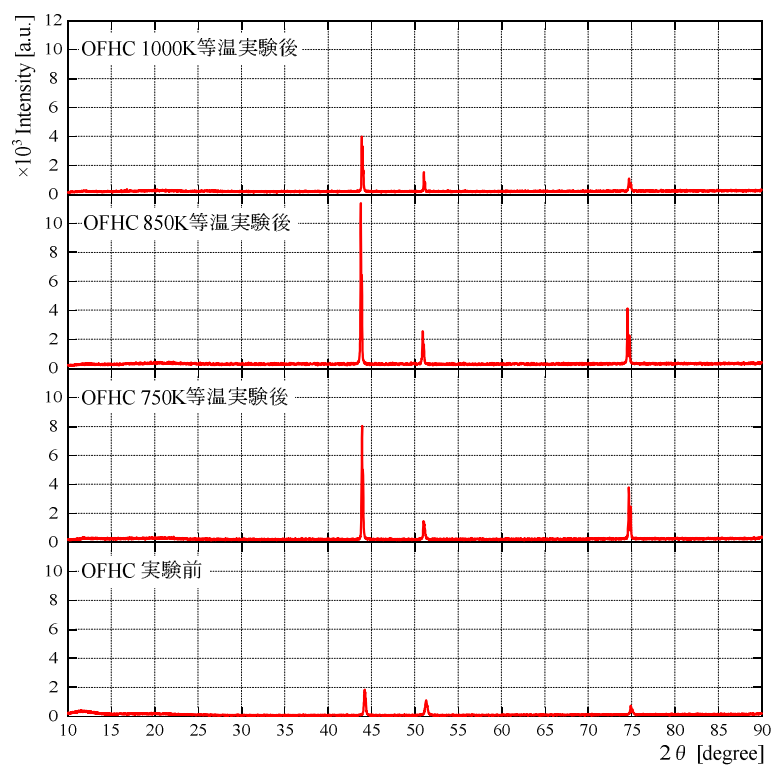
(a) Inconel600(2)



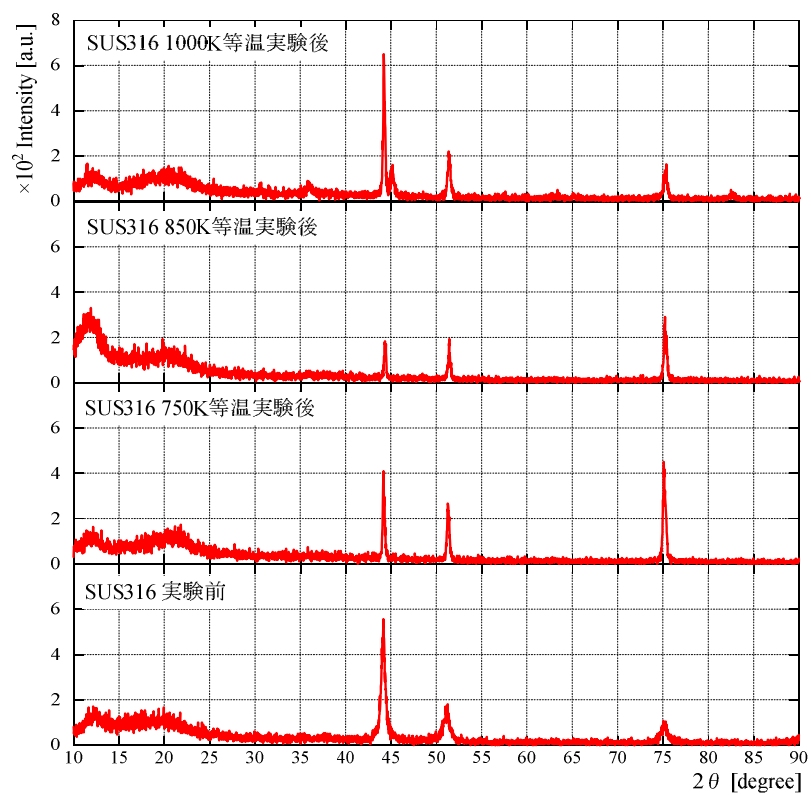
(b) Ni



(c) SMC



(d) OFHC



(e) SUS316

図 3-24 XRD 分析結果 (BE 供試実験)

3-5-7 コーキング厚さ計測

コーキング厚さ計測結果を表 3-8～3-9 に示す. 表 3-8 は CH_4 , 表 3-9 は $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した実験のコーキング厚さを示す.

表 3-8 より, CH_4 を供試した実験における最大コーキング厚さは約 $6[\mu\text{m}]$ であった. また Ni 含有量が最も多い Inconel600(1)に着目すると, 炭素成分の析出厚さは最高温度の上昇に伴い増大していた.

表 3-9 より, $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した実験ではコーキング厚さは触媒効果のない SMC, OMC では C_3H_8 濃度に関係なく約 $10[\mu\text{m}]$ と小さく, 触媒効果のある Inconel600(2)や Hastelloy-X では C_3H_8 濃度が 3%以上で増加が顕著に確認された. 特に Inconel600(2)は C_3H_8 濃度 1%では $2.4[\mu\text{m}]$ であるが, C_3H_8 濃度 3%では $38.5[\mu\text{m}]$ に増加し, C_3H_8 濃度 5%では約 $442.3[\mu\text{m}]$ まで達した. また, 昇温実験では最大コーキング厚さは OMC の約 $50[\mu\text{m}]$ であり, $1273[\text{K}]$ まで加熱した場合には触媒効果に影響されないことが判明した.

以上の結果より, LNG では C_3H_8 混合量の増大に伴いコーキング厚さの増大や, コーキング厚さが $1100[\text{K}]$ 以下では触媒効果に依存し, $1100[\text{K}]$ 以上では触媒効果に依存しないことが解明された.

表 3-8 コーキング析出厚さ (CH_4 供試実験)

金属材料	炭素析出厚さ $[\mu\text{m}]$		
	973K等温実験	1073K等温実験	昇温実験
Inconel718	N/A	約3.5	N/A
Inconel600(1)	約2	約4	約3
A286	N/A	約6	N/A

表 3-9 コーキング析出厚さ (CH₄+C₃H₈ 混合ガス供試実験)

金属材料	C ₃ H ₈ 濃度 [%]	炭素析出厚さ [μm]	
		1000K等温実験	昇温実験
SMC	約1	6.8	14
	約3	6.9	N/A
	約5	7.9	11.3
Inconel600(2)	約1	2.4	30
	約3	38.5	N/A
	約5	442.3	11.6
Hastelloy-X	約1	4.8	14.1
	約3	50	N/A
	約5	38.3	30
OMC	約1	N/A	N/A
	約3	N/A	N/A
	約5	10	52.1

3-5-8 熱伝導率評価

コーキングによる再生冷却性能への影響評価のため、コーキング析出厚さが大きい $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した金属の実験前後における熱伝導率測定を実施した。熱伝導率測定結果を図 3-25 に示す。同図より、実験後の熱伝導率は SMC のみ有意に向上していることが認められた。この原因として、金属表面に析出した薄い炭素析出物の影響や 1000[K] まで銅を加熱した影響が考えられる。なお、熱伝導率測定は測定の実施上、測定前に煤上の析出物を除去している。

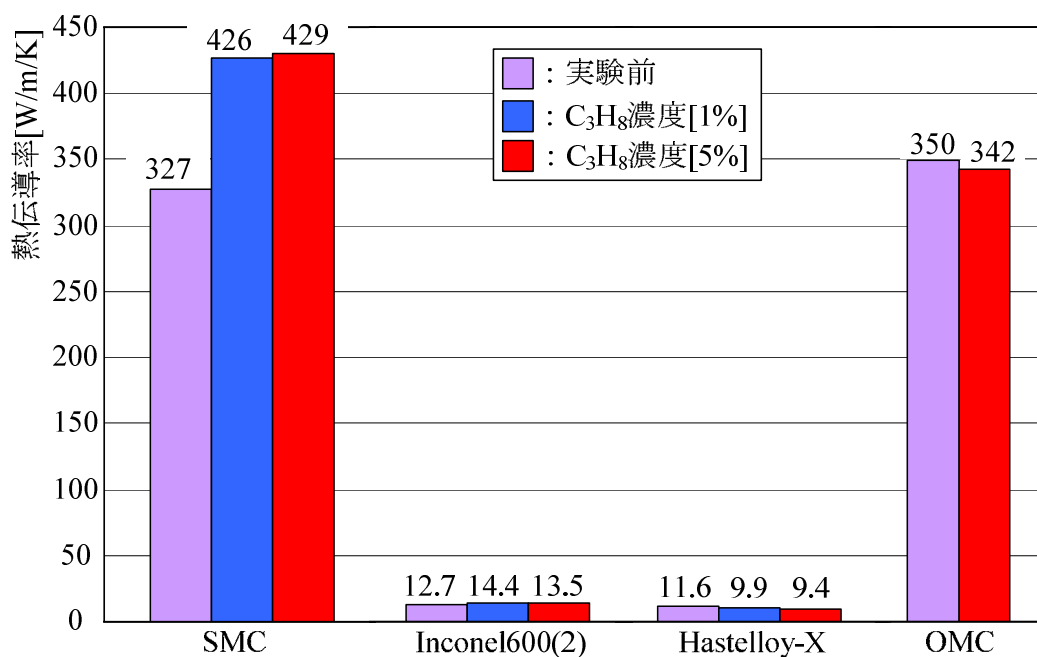


図 3-25 熱伝導率測定結果

3-6 熱分解反応機構の考察

コーキング実験並びに分析結果を踏まえ、 CH_4 、 C_3H_8 、BE 熱分解反応機構について考察した。以降に各熱分解反応機構の考察結果を述べる。

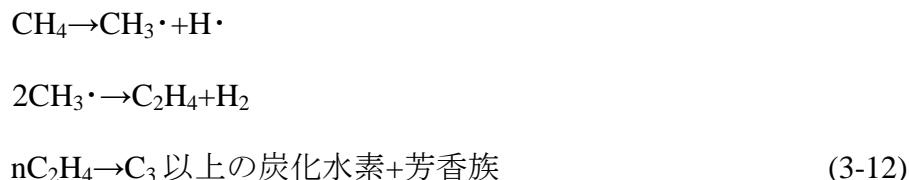
3-6-1 CH_4 熱分解反応機構

一般的に炭化水素の熱分解反応機構は複雑なラジカル反応機構で進行することが知られている¹⁰⁾。そこで本研究では、文献(10)を参考に CH_4 の熱分解反応機構と触媒効果が作用した場合の熱分解反応機構を以下のように考察した。

・ CH_4 単体の熱分解反応



・ 触媒効果が作用した場合の熱分解反応



CH_4 を供試したコーキング実験並びに分析結果より、本研究範囲では炭素と H_2 のみ検出された。これから本研究範囲で確認された CH_4 熱分解反応機構は式(3-11)で示す反応機構であるといえる。従って、各金属材料の触媒効果により CH_4 熱分解開始温度の低下や熱分解反応の促進は確認されたが、熱分解反応機構は金属触媒の有無によらず変化しないと考えられる。

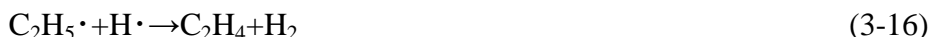
3-6-2 C_3H_8 熱分解反応機構

$\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した実験並びに分析結果を基に、 C_3H_8 熱分解反応機構や C_3H_8 熱分解反応機構が LNG 主成分である CH_4 熱分解反応に及ぼす影響について以下のように考察した。

C_3H_8 熱分解反応はまず式(3-13)、(3-14)で示す 2 つの素反応により始まる。

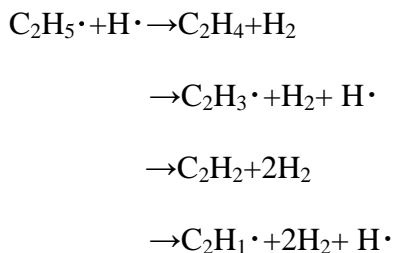
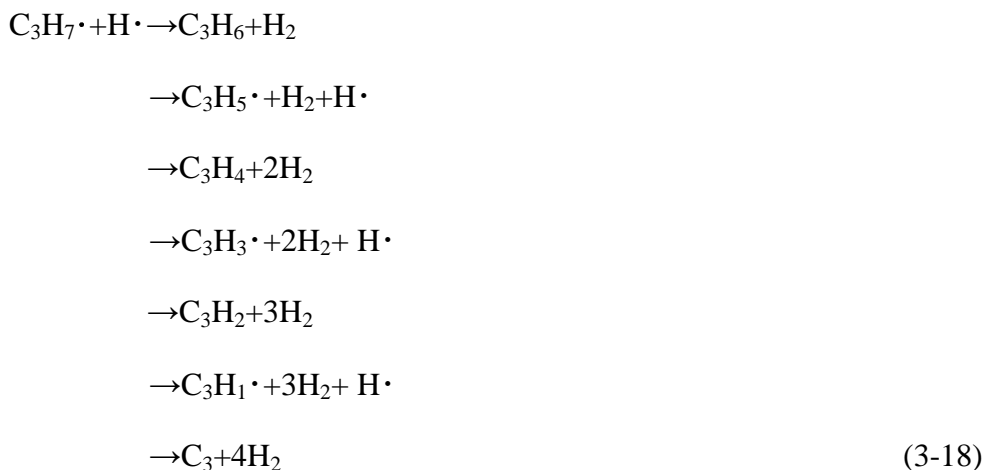


ここで両者の結合エネルギーを比較すると、式(3-13)は 410[kJ/mol]、式(3-14)は 360[kJ/mol]である。そのため式(3-14)は式(3-13)と比較して結合エネルギーが低く、反応速度が速いため、 $\text{CH}_3\cdot$ や $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ が多く生成される。また、式(3-13)は結合エネルギーが高く、反応速度は式(3-14)と比較して遅いが $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ や $\text{H}\cdot$ が生成される。次に式(3-13)と式(3-14)の生成物と混合ガス中に含まれる CH_4 は式(3-15)、(3-16)、(3-17)に示す3つの反応を示し、熱分解反応がさらに進行すると考えられる。



このうち、式(3-15)は C_2H_6 の生成、式(3-16)は C_2H_4 の生成、式(3-17)は $\text{H}\cdot$ が存在する環境下での CH_4 熱分解反応であり、 CH_4 熱分解反応の促進を意味する。本実験結果では C_3H_8 の減少に対して H_2 や C_2H_4 の増加が顕著に確認された。そのため、式(3-15)～(3-17)のうち、式(3-16)の反応が活発であると考えられる。また、1000[K]以上の高温領域では C_2H_6 の検出や CH_4 の減少も顕著に確認された。そのため、1000[K]以上では式(3-15)や式(3-17)の反応が加速されると考えられる。

上述した反応の後、メチルラジカル($\text{CH}_3\cdot$)は式(3-11)で示す脱水素反応を繰り返し炭素が析出される。また、式(3-13)、式(3-14)で生成された $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ や $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ もメチルラジカルと同様に式(3-18)、式(3-19)に示す脱水素反応を繰り返し、 C_3 や C_2 といった炭素が析出される。





これら析出物のうち、式(3-17)の反応が活発に起こらない 1000[K]以下で確認された析出物は C_3 や C_2 が顕著であり、式(3-17)の反応が活発になる 1000[K]以上で確認された析出物は反応式(3-11)で示す C が顕著と考えている。

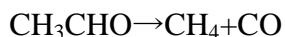
3-6-3 BE 熱分解反応機構

BE を供試した場合の実験並びに分析結果を基に、BE 熱分解反応機構について以下のように考察した。

BE 熱分解反応は触媒の種類により、式(3-20)、式(3-21)に示す脱水反応と脱水素反応に大別される。



式(3-20)は脱水反応であり、水とアセチレン (CH_2)、式(3-21)は脱水反応であり、 CH_3CHO と H_2 を生成する。BE コーキング実験の分解生成物は H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 CH_3CHO 、 C であり、水の検出は確認されていない。従って BE コーキング実験では脱水素反応が熱分解の起点となっていると推測できる。脱水素反応により生成された CH_3CHO は式(3-22)、(3-23)、(3-24)に示す反応により炭化水素を生成し、更に熱分解を進行させたと考えられる。なお、各式で生成される O_2 はガス成分として検出されていないが、供試した金属表面への付着並びに鉄やクロムとの結合による Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 の生成が確認されている。



以上に示す反応のうち検出された分解生成物より、750[K]では式(3-21)、(3-22)に示す反応が支配的と考えられ、それ以上の温度では式(3-23)、(3-24)に示す反応も顕著となる。ただし、約 1100[K]以上では生成された C_3H_8 の割合が減少するため、式(3-13)に示す C_3H_8 の脱水素反応も生じ、熱分解が更に進行していると推測できる。

3-7 LNG 熱分解素反応解析

本研究では、LNG についてコーキング開始温度となる CH_4 、 C_3H_8 熱分解開始温度や転化率を理論的に評価し、高圧環境下など実験が困難な場合でも現象予測を可能とするため、素反応解析により熱分解反応を解析した。本解析の化学反応モデルには、GRI-Mech.Ver.3.0¹¹⁾を使用した。考慮した化学種と素反応は、C, H, O に関わる化合物と N_2 と Ar を加えた 36 化学種とそれらが関与する 219 素反応で、窒素化合物や第三体以外の窒素化合物が関与する反応は除外した。ただし触媒としての影響は模擬していない。解析条件として、圧力は 0.1[MPaA]、温度は CH_4 では 973[K], 1073[K], 1073[K], $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス (C_3H_8 濃度 1%) では温度を 773[K], 873[K], 973[K], 1073[K]とした。

図 3-26 に CH_4 の加熱時における $\text{CH}_3\cdot$ モル分率の時間履歴を示す。 $\text{CH}_3\cdot$ は 3-6-1 節で示したように CH_4 が熱分解する最初の素反応過程で生成される。1073[K]以下では、 $\text{CH}_3\cdot$ モル分率の上昇は緩慢で熱分解が起こりにくいことを示しているが、1173[K]では加熱後約 60 秒で $\text{CH}_3\cdot$ モル分率が急上昇しており、熱分解が急速に進んでいることを示している。この結果は、熱分解開始温度が 1073[K]～1173[K]の間にあることを示し、実験より明らかとなった CH_4 熱分解開始温度とほぼ一致した。

図 3-27 に $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスでの熱分解素反応解析結果を示す。同図(a)は熱分解素反応解析により求めた各温度での C_3H_8 モル分率、(b)は CH_4 モル分率を表している。同図(a)より、773[K]では C_3H_8 モル分率の減少は緩慢で熱分解反応が起こりにくいことを示しているが、873[K]の時では加熱後約 10 秒で C_3H_8 モル分率が急激に減少しており、熱分解反応が急激に進んでいることを示している。この結果は C_3H_8 熱分解開始温度が 773[K]～873[K]の間にあることを示し、触媒がない場合の C_3H_8 熱分解開始温度とほぼ一致していた。また、同図(b)より 873[K]では CH_4 モル分率は緩やかに減少し、熱分解反応が起こっていることを示している。さらに 973[K]では急激に減少することから同様のことが示された。この結果は CH_4 の熱分解開始温度より低いため、 CH_4 中に C_3H_8 が混合されることで CH_4 熱分解反応は促進すると考えられる。なお、973[K]では CH_4 モル分率の減少傾向が 85%以下で変化しており、これは熱分解反応が進むことで発生した生成物の影響により反応速度が変化したためと考えられる。

ただし、素反応解析における熱分解反応後ガスの化学組成は CH_4 では C_2H_6 、 CH_4 と C_3H_8 混合ガスでは C_2H_2 が検出されるなど、実験で検出されたガス成分と異なり、解析精度の向上と適用限界を見極めることが必要である。

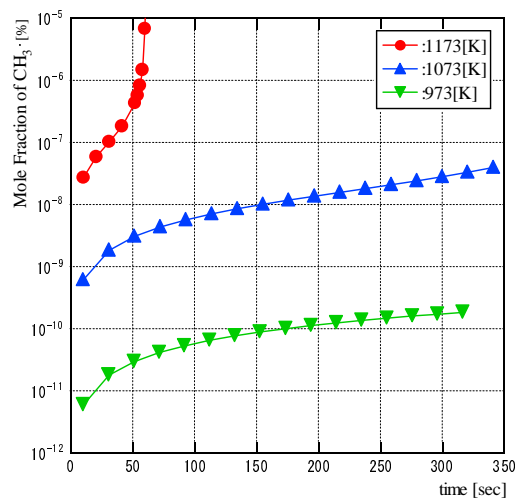
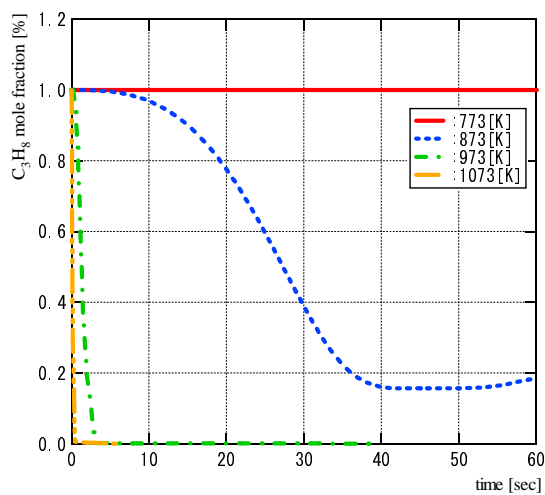
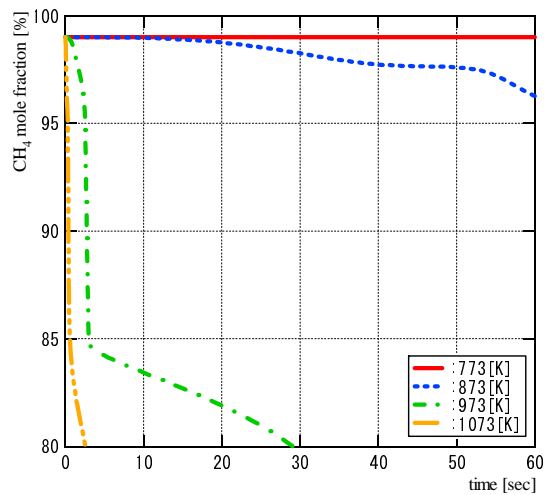


図 3-26 理論解析による $\text{CH}_3\cdot$ モル分率



(a) C_3H_8 モル分率



(b) CH_4 モル分率

図 3-27 $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスの熱分解素反応解析結果

3-8 実機エンジン環境との比較

本研究で実施した実験は低圧，低流量の準静的環境である．しかし実機エンジンでは高圧，高流量環境であり，コーキング現象が本実験と同様とは限らない．本節では実験結果を考慮し，実機エンジン環境下におけるコーキングについて考察を実施した．

3-8-1 LNG に対する比較

表 3-10 に LNG コーキング実験条件と実機エンジン環境の比較結果を示す．同表より，LNG コーキング実験における C_3H_8 分圧は C_3H_8 濃度 5% の場合で 0.7 であり，実機エンジン環境のうちアラスカ産 LNG と近い値を示した．しかし苫小牧産 LNG の C_3H_8 分圧は 26.8 と LNG コーキング実験の C_3H_8 分圧と比較して約 38 倍も大きい．従って苫小牧産 LNG を燃料とした場合，コーキングは LNG コーキング実験条件よりも起こりやすい環境であると考えられる．さらに実機エンジン環境の流速は LNG コーキング実験の $1.8 \sim 4.7 \times 10^5$ 倍にも及ぶ．このため，一定時間内に流入する LNG 総量は LNG コーキング実験と比較して実機エンジン環境では約 560 倍多くなる．

以上より，実機エンジン環境ではコーキングによる炭素析出量は増大し，再生冷却性能の低下や燃焼ガス圧力の低下を招く可能性がある．また，LNG コーキング実験では流体せん断力が $1.1 \times 10^{-8} [\text{Pa}]$ であり，実機エンジン環境は約 1.1×10^{11} 倍にも及ぶ．従って，実機エンジン環境では LNG コーキング実験では確認されていない析出物の剥ぎ取り現象が起こる可能性があり，推進剤噴射器流路の狭窄に発展すると推測される．

さらには過去の研究成果より，高圧での CH_4 熱分解開始温度は約 980[K] であり¹²，実機エンジン環境では CH_4 並びに C_3H_8 熱分解開始温度は本実験で判明した温度よりもさらに低下する可能性がある．従って，本実験で示した熱分解開始温度よりも低温からコーキングが生じる可能性が考えられる．

表 3-10 実機エンジンと実験環境の比較 (LNG)

	LNG コーキング実験	実機環境 ⁴⁾
圧力[MPaA]	約0.14/約0.2	約9.75
流速[m/s]	約0.001	約180～約470
C_3H_8 濃度[vol%]	約1, 約3, 約5	約0.1(アラスカ産)～約2.7(苫小牧産)
C_3H_8 分圧[vol%] (濃度×圧力)	約0.28, 約0.42, 約0.7 (圧力0.14を使用)	約0.98～約26.8
せん断力[Pa]	約9.33E-09[1000K]	約1207

3-8-2 BE に対する比較

表 3-11 に BE について本実験条件と実機エンジン環境の比較結果を示す．同表より，実機環境の BE 分圧は BE コーキング実験と比較し約 2780 倍もある．また，LNG の場合と同様実機環境では BE コーキング実験と比較して流量は増大する．以上より，実機環境では BE コーキング実験と比較してコーキングによる炭素析出量は増大し，再生冷却性能の低下や燃焼ガス圧力の低下を招く可能性がある．また，LNG と同様，実機環境は流動環境であり，析出物の剥ぎ取り現象が起こる可能性があり，推進剤噴射器流路の狭窄に発展すると推測される．

以上の結果から BE を燃料とした実機エンジン環境では本研究で確認されたコーキングと比較してより進行する可能性が示唆された．従って，実機エンジン環境ではコーキングが発生しない温度範囲で利用することが望ましいと考えられる．

表 3-11 実機エンジンと実験環境の比較

	BEコーキング実験	実機環境
圧力[MPaA]	約0.2	約10
流速[m/s]	約0.001	約180～約470
BE濃度[vol%]	2.6	100
BE分圧[Vol%] (濃度×圧力)	約0.36 (圧力0.14)	約1000
せん断力[Pa]	約9.33E-09[1000K]	約1207

3-9 コーキング抑制手法の実証

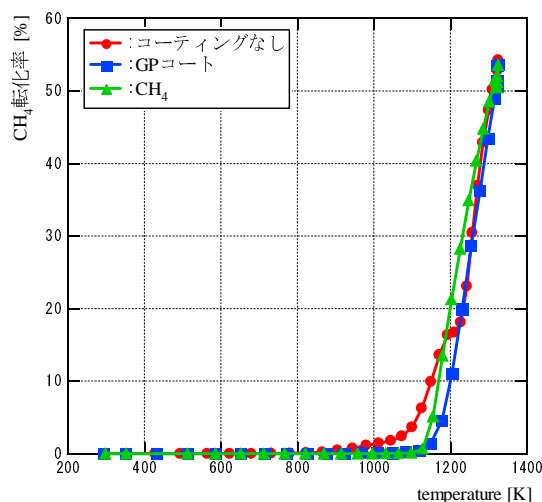
3-9-1 抑制手法の提案

コーキング実験の結果、LNG、BE 共に金属材料の触媒効果により熱分解反応が促進され、コーキングによる再生冷却への影響が懸念された。本研究では金属の触媒効果を抑制する手法としてグラファイトコーティング (GP コート) を提案した。グラファイトは炭素化合物の中でも規則性のある結晶構造を有しており、化学活性を伴わないため、触媒効果を抑制できると考えられる。

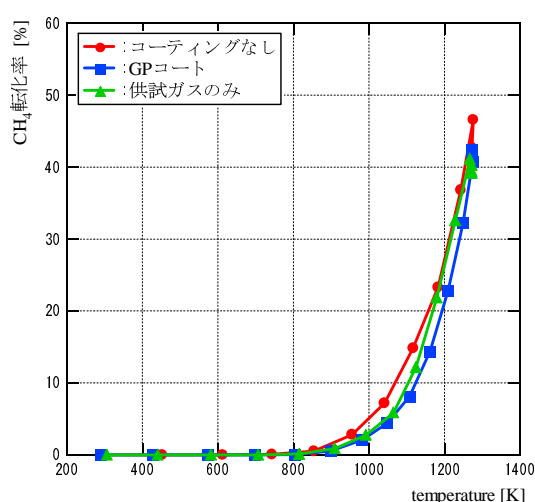
GP コートの性能実証は析出量の多い LNG について実施し、LNG に対する触媒効果が大きい Ni 系合金である Inconel600(2)に GP コートを施し、コーキング実験と同様の実験装置、実験条件にて実施した。

3-9-2 実証結果

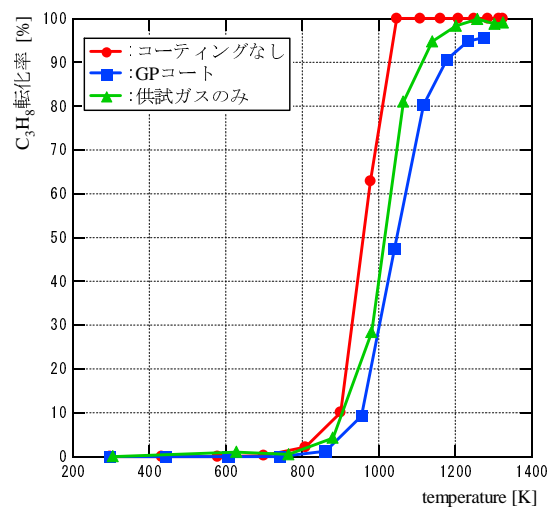
図 3-28 に CH_4 、 $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス、 $\text{GN}_2+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した昇温実験結果を示す。同図より、GP コートを施した場合には何れの条件でも CH_4 転化率、 C_3H_8 転化率の上昇傾向が低減する傾向が確認された。また、GP コートを施した場合の転化率上昇温度は金属触媒がない場合と同等であった。以上の結果より、GP コートは LNG 熱分解反応に対する金属触媒効果を抑制する性能を有することが実証された。



(a) CH_4 を供試した実験



(b) $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した実験



(c) $GN_2+C_3H_8$ 混合ガスを供試した実験

図 3-28 GP コートを施した場合の昇温実験結果

3-10 コーキング研究成果のまとめ

再生冷却溝表面へのコーキングに関する研究では、LNG 及び BE の熱分解特性を解明し、抑制手法として提案したグラファイトコーティングの効果を実証した。コーキングに関する研究成果を以下にまとめる。

3-10-1 CH₄ 熱分解特性

- (1) CH₄ 転化率の挙動より、CH₄ の熱分解開始温度は約 1073[K]であったが、金属材料である Inconel718, Inconel600(1), A286 の触媒効果により熱分解開始温度は約 923[K]まで低下した。また Ni 含有量は CH₄ 熱分解反応量増大や熱分解開始温度の低温化を促進する触媒効果の強さに影響を及ぼすことが判明した。
- (2) 表面組成分析の結果、CH₄ 熱分解反応により金属表面に炭素成分が約 2～6[μm]の厚さで析出した。また、Inconel718, Inconel600(1)では金属表面組成は変化しないが、A286 では鉄成分と炭素成分が結合し、金属表面に炭化鉄が生成された。ただし、何れの金属も金属内部組成に変化は見られなかった。
- (3) 表面結晶構造分析の結果、析出した炭素成分は熱分解炭素と無定形炭素である。熱分解炭素は無定形炭素が加熱され、結晶構造が変化した結果生成されたと考えられる。
- (4) ガス成分分析の結果、本研究範囲では触媒の有無に関わらず検出ガス成分が同一であり、触媒効果の有無に関らず CH₄ 熱分解反応機構は変化しない。
- (5) 素反応解析により求めた CH₄ 熱分解開始温度は 1073～1173[K]の間であり、実験値とほぼ一致することから CH₄熱分解開始温度を理論的に示せる可能性が見出せた。

3-10-2 C₃H₈ 熱分解特性

- (1) C₃H₈ 熱分解開始温度は Ni 触媒効果のない場合では約 800[K]であり、CH₄ 熱分解開始温度と比較して 300[K]程低い。また、Ni 触媒効果がある場合では C₃H₈ 熱分解開始温度は約 600[K]まで低下した。
- (2) 表面結晶構造分析の結果より、金属表面に析出した炭素の組成は 1000[K]では無定形炭素、1273[K]まで加熱した昇温試験では熱分解炭素であった。この炭素は Hastelloy-X において金属と反応して Fe₂C を生成した。Fe₂C の反応には、鉄成分の含有量が大きく関与しているものと考えられる。
- (3) 炭素の最大析出厚さは Ni 触媒効果のない SMC, OMC では最大でも 10[μm]程度であるが、触媒効果の大きい Inconel600(2)では、C₃H₈ 濃度が 5[vol%]になると約 442.3[μm]にも及んだ。

3-10-3 BE 熱分解特性

- (1) BE 熱分解開始温度は金属触媒のない場合で約 650[K]であり，金属触媒により約 100～110[K]低下した．
- (2) エタノール成分の熱分解反応に対する金属の触媒効果は Ni 系金属，銅系金属，鉄系金属何れも有していた．
- (3) 炭素成分の析出量は 850[K]で最大となり，表面結晶構造分析結果から熱分解により発生した酸素と鉄成分の結合による赤錆の生成も確認された．

3-10-4 コーキング抑制手法の実証

- (1) CH_4 ， $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス， $\text{GN}_2+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスを供試した実験の結果，GP コートは Inconel600 の触媒効果をほぼ完全に抑制した．
- (2) $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガス (C_3H_8 濃度 5[vol%]) を供試した等温実験の結果，GP コートを施した場合では，金属を供試していない場合と CH_4 転化率がほぼ同等であった．この結果からも，GP コートは Inconel600 の持つ触媒効果を完全に抑制することが判明した．

3-10-5 コーキングが再生冷却に与える影響

コーキングに関する研究の結果，LNG，BE 共にコーキングが再生冷却において以下の問題に繋がる危険性を示した．

1. 再生冷却溝表面への炭素の析出により再生冷却性能が低下する．
2. 炭素の析出や再生冷却溝金属の表面組成変化により流路粗さが変化し，圧力損失が増大することで燃焼ガス圧力が低下する．
3. 実機エンジン環境では本研究と比較して高流量，高流速のため析出した炭素が剥がれ，推進剤噴射器流路が閉塞する．
4. 再生冷却溝金属表面及び内面組織の変質により，許容熱応力が低下する．

3-10-6 コーキングを回避する設計指針

以上に示す研究成果より，コーキングは再使用性，信頼性を低下させる原因となるため，実機エンジン設計ではコーキングを回避する必要がある．そこで，本研究ではコーキングを回避する設計指針として再生冷却における冷却材の利用最大温度をコーキングの起点となる熱分解開始温度以下にすることを提案する．これにより，熱分解が生じない冷却材最大温度は再生冷却金属の触媒効果を考慮し，LNG では 600[K]以下，BE では 550[K]以下とした．

3-10-7 ロケットエンジン実機でコーキングが生じた場合の影響

コーキングに関する研究成果を利用し、ロケットエンジン実機においてコーキングが生じることで再生冷却に与える影響を検討した。

1. 実験時間 4800 秒での最大炭素析出厚さは約 440[μm]であった。一方ロケットエンジン実機での燃焼時間は約 600 秒であり、本研究と同様のコーキングが発生した場合は 20 回程度の燃焼でコーキング厚さが 1[mm]を超過し、再生冷却溝の狭窄または析出炭素の剥がれにより推進剤噴射器における燃料流路の閉塞に繋がる。特に後述する LNG1ton 級エンジンや BE 600kg 級エンジン再生冷却ではスロート部の冷却溝幅が 1.5[mm]であるため、コーキングにより閉塞する可能性がある。
2. 実験時間とロケットエンジン実機での燃焼時間から、ロケットエンジン実機での 1 回当たりのコーキング厚さは約 55[μm]である。炭素の熱伝導率はグラファイトでも層間の熱伝導率が低く 165[W/mK]程度であり、煤状の炭素は更に低い値を示す。炭素の熱伝導率は銅の熱伝導率 372[W/mK]と比較して小さい値であり、コーキングが発生した場合には燃焼回数と共に再生冷却性能が低下する。

第4章 サルファアタック現象の解明

4-1 LNG サルファアタックの解明

4-1-1 解明手法

本研究では、再生冷却溝表面への LNG サルファアタック現象解明のため準静的環境下において加熱実験（以下サルファアタック実験）を実施した。実験では、LNG に含まれる硫黄成分による金属腐食の有無や進行過程の解明、サルファアタック抑制手法の実証を行った。

実験に供試したガスを表 4-1 に示す。供試ガスは LNG 主成分である CH_4 と LNG 中に含まれる硫黄成分のうち、最も銅合金に対し腐食性が高いと推測されている硫化水素（以下「 H_2S 」）やメチルメルカプタン（以下「 CH_3SH 」）¹³⁾混合ガスを用いた。 H_2S と CH_3SH の混合濃度は、公表されているエンジン作動状態¹⁴⁻¹⁵⁾を参考に、燃焼ガス圧力 10[MPaG]と仮定し H_2S や CH_3SH の流入総量に準じて設定した。また混合ガスの原料である CH_4 濃度は 99.9%であった。

サルファアタック実験に供試した金属材料は燃焼室内筒材料で硫黄と反応性が高い銅系金属、燃焼室外筒やノズルスカート材料である Ni 系合金であり、成分を表 4-2 に示す。

なお、本研究では H_2S 及び CH_3SH のモル分率(体積比率)から、 H_2S や CH_3SH が金属に吸着した割合を表す反応率を式(4-1)、金属と H_2S の反応に伴い発生する H_2 との体積割合を表す H_2S 転化率を式(4-2)で定義し、供試ガスの反応性を評価した。ここで、 A はガスクロマトグラフにより検出したサンプリングガス中の相対的な体積、 λ は熱伝導率を表している。各化学種の A に熱伝導率の補正を施すことで、その体積比率を算出することが可能となる。

$$\text{反応率(\%)} = \left[1 - \frac{\text{加熱後}\text{H}_2\text{S}(\text{又は}\text{CH}_3\text{SH})\text{モル分率}}{\text{加熱前}\text{H}_2\text{S}(\text{又は}\text{CH}_3\text{SH})\text{モル分率}} \right] \times 100 \quad (4-1)$$

$$\text{H}_2\text{S転化率(\%)} = \left(1 - \frac{\frac{A_{\text{H}_2\text{S}}}{\lambda_{\text{H}_2\text{S}}}}{\frac{A_{\text{H}_2\text{S}}}{\lambda_{\text{H}_2\text{S}}} + \frac{A_{\text{H}_2}}{\lambda_{\text{H}_2}}} \right) \times 100 \quad (4-2)$$

表 4-1 サルファアタック実験供試ガス

供試ガス名	硫黄化合物混合濃度[ppm]	備考
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	約 6000	CH_4 純度 99.9%
$\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{SH}$	約 6000	CH_4 純度 99.9%

表 4-2 サルファアタック実験供試金属材料一覧

金属名	主成分[%]	備考
Inconel600(2)	Ni 73.58, Cr 16.71, Fe 9.16	焼きなまし AMS5540M
SMC	Cu 99.13, Zr 0.8, Cr 0.7	溶態化处理, 時効処理, 冷間加工
OMC	Cu 99.22, Zr 0.07, Cr 0.65	固溶化处理, 時効処理
OFHC	Cu 99.99	加工硬化 JIS規格 C1020P 1/2H

4-1-2 実験装置

サルファアタック実験にて用いた実験装置は 3 章にて述べたコーキング実験装置と同様であり, 供試ガスはボンベより供給される. 実験では, 電気抵抗路上下流にて採取するサンプリングガス中の硫黄成分の体積割合より, 腐食反応の挙動を確認した.

4-1-3 実験条件及び分析項目

サルファアタック実験は一定温度下における影響を確認することを目的とした等温実験, および硫黄化合物と金属材料の反応に対する温度の影響を確認することを目的とした昇温実験を実施した. 各実験条件を表 4-3 に示す. 表中, 昇温実験は準静的環境下で連続的に約 25 分間ゆっくりと昇温することで定常状態と考えて評価した. また, 実験温度は公表されているエンジン作動状態¹⁴⁻¹⁵⁾を参考に最大 750[K]と設定した. なお, 金属試験片は付着した油分を取り除くため, 事前にアセトン洗浄を施している.

サルファアタックの有無や影響は, 表 4-4 に示す分析を実施し, 金属表面状態, ガス成分の特定, 金属表面析出物の組成, 金属内部組織への侵食並びに析出物の析出厚さ, 及び実験前後の材料強度より評価した.

表 4-3 サルファアタック実験条件

温度[K]	等温	288（常温）（SMC のみ） 400, 500（OFHC のみ） 600, 750（OMC, SMC, Inconel600(2)）
	昇温	常温~750
圧力[MPaA]		0.14~0.20
流量[mℓ/min]		20
実験時間[sec]		約 4800 保持（等温） 最大約 2100（昇温）
試験片形状[mm]		化学分析用：長さ 10×幅 9~10×厚さ 1~2 引張破断試験用：φ6, 高さ 31

表 4-4 サルファアタック実験 分析項目

分析方法	分析項目
外観観察	金属外観を観察
ガスクロマトグラフィー	加熱部上流/下流ガス成分を特定
マクロ・ミクロ観察	SEM 画像により実験前後の金属表面状態を観察
電子天秤	実験前後での質量変化を測定
Electron Probe Micro-Analysis	金属表面の元素を確認
X-Ray Diffraction 分析	金属内部の結晶構造を確認
ラマン分析	金属表面の結晶構造を確認
カソード還元	金属硫化物の特定及びその析出厚さを確認
引張破断試験	実験前後での材料強度の変化を確認

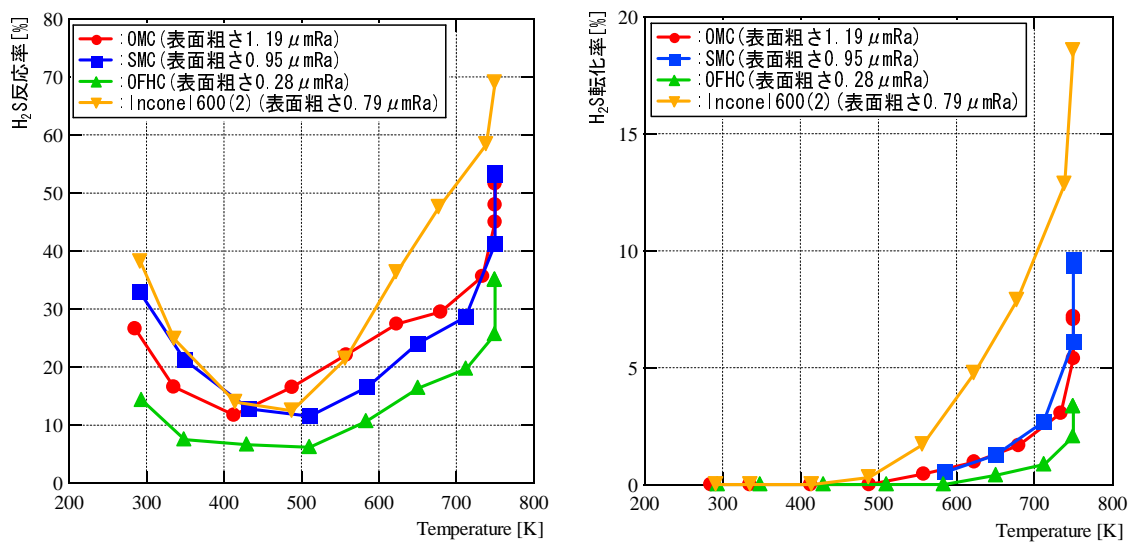
4-1-4 サルファアタック実験結果

サルファアタック実験例として、図 4-1 に $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスを供試した各金属の昇温実験結果を示す。同図(a)より、 H_2S 反応率は何れの金属でも約 400～500[K]の範囲では減少傾向を示し、それ以上の温度では上昇傾向を示す。この原因として、低温では H_2S は単層吸着（図 4-2 参照）であり、金属表面に吸着するとそれ以上吸着しにくくなり、更に金属も活性化しておらず H_2S と金属の反応が進行しにくい。そのため、温度が上昇すると吸着量が減少し、徐々に反応率が低下する。しかし、約 500[K]以上では、 H_2S は多層吸着（図 4-2 参照）に変わり、更に金属が活性化し H_2S の吸着並びに H_2S との化学反応が進行するため、低温と比較して多くの H_2S が金属と反応すると推測できる。このことは図 4-1(b)に示す H_2S 転化率が約 500[K]より高い温度では増加傾向を示し、500[K]以上では金属と H_2S の反応に伴う H_2 が発生しており、金属と H_2S の化学反応が進行している結果からも推定できる。

各金属の H_2S 転化率を比較した結果、Ni 合金の Inconel600(2)が最も高く、続いて銅合金の OMC や SMC、無酸素銅 OFHC の順で高い値を示した。この原因として Inconel600(2)に含まれる鉄成分は銅よりも金属硫化物の標準生成自由エネルギーが低く、硫黄との反応が促進されたことが考えられる。金属硫化物の標準生成自由エネルギーは $\text{FeS}:-23.32<\text{Cu}_2\text{S}:-20.6<\text{NiS}:-18.8[\text{kcal/mol}]$ であり、 $\text{FeS}>\text{Cu}_2\text{S}>\text{NiS}$ の順で金属硫化物が生成されやすい¹⁶⁾。また、昇温実験はゆっくりと連続的に温度が変化するため標準生成自由エネルギーが低く生成されやすい FeS が優先的に生成され、Inconel600(2)表面の鉄濃度が低下することで表面近傍の鉄成分が内部から表面に拡散した可能性がある。これは 4-1-5-4 節にて後述する 3 箇所程度に実施したラマン分析結果より、昇温実験後金属表面に FeS が確認されたことから推定できる。

ただし、図 4-3 に示す 750K 等温実験では H_2S 反応率や H_2S 転化率は銅合金である OMC、SMC が最も高い値を示した。この原因として、Inconel600(2)に含まれる鉄成分は全組成の約 9%であるため、高温における一定温度下では組成の 90%以上が銅である SMC や OMC の方が H_2S との反応が促進するためと推測される。また、銅合金である OMC、SMC と純銅である OFHC を比較した結果、OFHC は OMC や SMC と比較して H_2S の吸着や H_2S との反応が進行していないことが判明した。この原因は供試金属の表面粗さの影響と考えられる。供試金属の表面粗さ Ra（算術平均粗さ）は SMC や OMC ではエンジン実機レベルの約 0.89～1.14[$\mu\text{m Ra}$]、OFHC では約 0.28[$\mu\text{m Ra}$]であった。そこで、表面粗さの影響確認のため、OFHC と Ni 合金の Inconel600(2)について表面粗さの異なる試験片を供試した 750K 等温実験を実施し、その結果を図 4-4 に示す。同図より、OFHC、Inconel600(2)共に表面を粗くした場合に H_2S 反応率が増大しており、表

面粗さがサルファアタック進行に影響を及ぼすことが確認された。そのため、図 4-4 において OFHC の反応率が低い原因は表面粗さの影響であると推定される。



(a) H_2S 反応率

(b) H_2S 転化率

図 4-1 サルファアタック昇温実験結果 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$ 混合ガス)

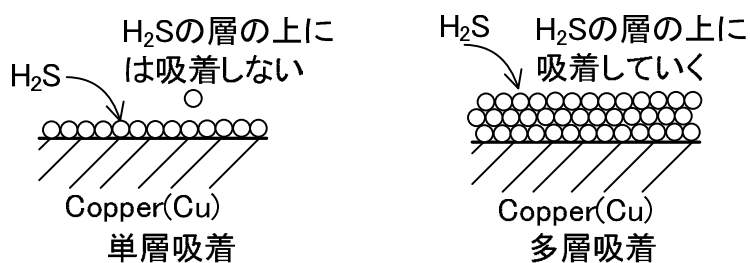
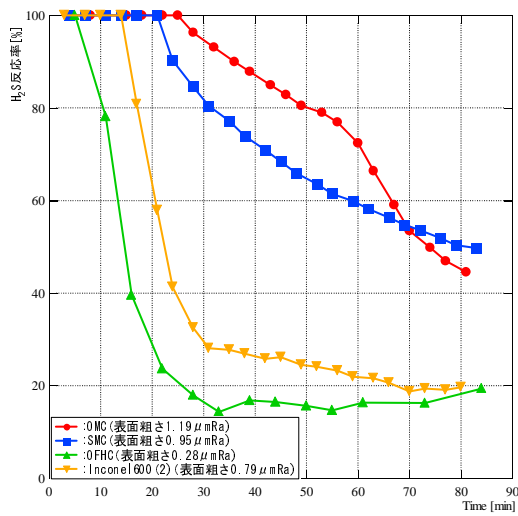
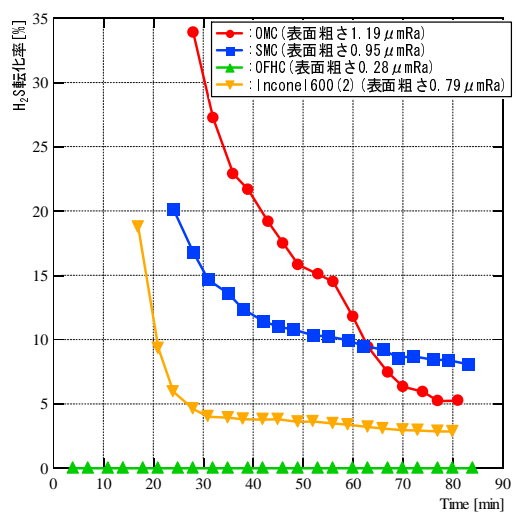


図 4-2 硫黄成分の吸着過程

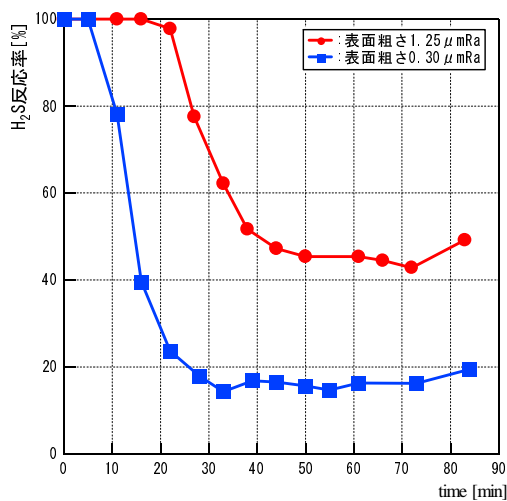


(a)H₂S 反応率

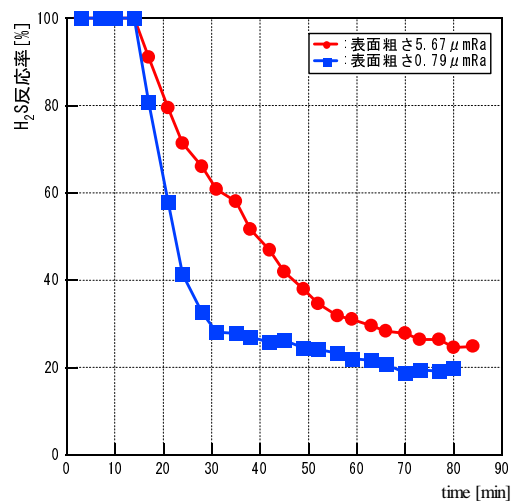


(b)H₂S 転化率

図 4-3 サルファアタック 750K 等温実験結果 (CH₄+H₂S 混合ガス)



(a)OFHC



(b)Inconel600(2)

図 4-4 H₂S 反応率に対する表面粗さの影響 (750K 等温実験)

4-1-5 サルファアタック分析結果

サルファアタック分析結果を表 4-5 に示す。サルファアタック実験では供試した銅系金属（OMC, OFHC, SMC）、Ni 合金（Inconel600(2)）に対し H_2S による腐食反応を確認した。金属硫化物は金属材料の表面全体に生成され、生成厚さは最大で約 $6[\mu m]$ であった。生成された金属硫化物は銅系金属では硫化銅、Inconel600(2)では硫化 Ni, 硫化鉄であり、金属内部組織への浸食は確認されていない。しかし引張破断試験の結果、サルファアタックにより引張強度が Inconel600(2)では約 5%、SMC では約 8%低下したことが確認された。

以上の結果より、LNG では腐食による再生冷却溝金属表面の組成変化と引張強度の低下が確認でき、再生冷却性能や構造強度の低下に繋がる恐れを示した。更に $400[K]$ でも金属硫化物を確認でき、サルファアタックは低温でも進展する可能性を示した。以下に各分析結果の詳細を記す。

表 4-5 サルファアタック実験 分析結果一覧

分析目的	分析方法	分析結果
ガス成分の特定	ガスクロマトグラフィー	H_2S との反応による H_2 の発生を確認
外観観察	外観写真	何れの金属も表面の変化を確認 ($400[K]$ でも表面の変化が確認された)
質量分析	電子天秤	何れの金属でも質量変化を確認 $750[K]$ にて質量変化が最大 最大質量変化はInconel600(2)にて $0.0048[g]$
表面組成評価	EPMA分析	何れの金属も検査面全体への硫黄の析出を確認 金属硫化物の剥がれも確認
表面結晶構造評価	ラマン分析	銅系金属では硫化銅(Cu_2S)の生成を確認 Inconel600(2)では硫化Ni(NiS)、硫化鉄(FeS)の生成を確認
内部結晶構造評価	XRD分析	金属硫化物が金属組織内部へ浸食していないことを確認
析出厚さ評価	カソード還元	最大析出厚さは約 $6[\mu m]$ であった
機械的強度評価	引張破断試験	実験により引張強度はInconel600(2)で約5%、SMCで約8%低下した

4-1-5-1 外観観察

外観観察結果例として、実験前後の供試金属を図 4-5 に示す。(a)は昇温実験、(b)は750K 等温実験 (OFHC のみ 500[K]), (c)は600K 等温実験 (OFHC のみ 400[K]) である。同図より、何れの金属、実験条件においても実験後に変色が確認された。これから、各金属材料表面には H_2S と反応し金属硫化物が生成された可能性があることが判明した。

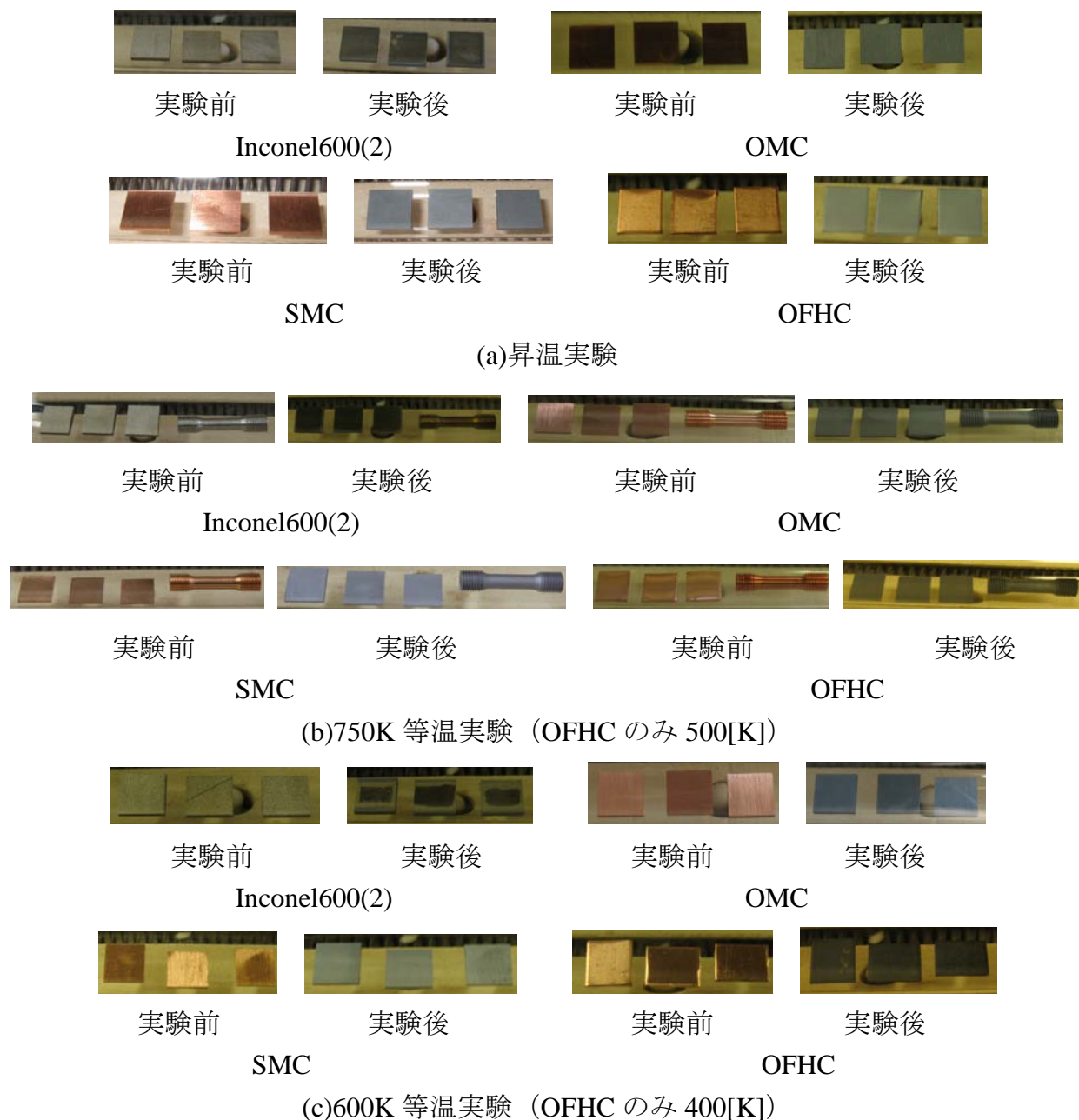


図 4-5 外観観察結果

4-1-5-2 質量変化測定

各実験の実験前後質量変化を表 4-6 に示す．同表より，何れの金属も実験後に質量が増加していることが判明した．この原因は硫黄化合物の吸着，並びに金属と硫黄化合物の反応により付着した硫黄成分によるものと考えられる．また，質量変化の温度依存性に着目すると，何れの金属でも高温まで加熱した場合に質量変化が顕著に現れており，750K 等温実験で最大となっている．これは高温環境における硫黄成分の吸着量が多いことを表し，高温ではサルファアタックが活性化することが示された．

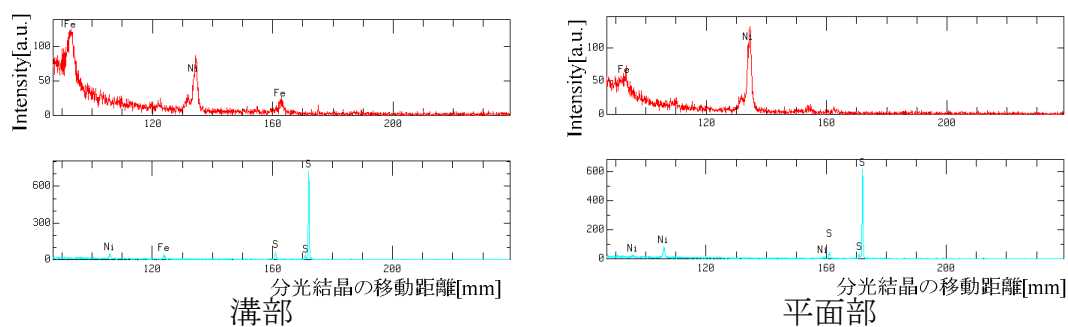
表 4-6 質量変化測定結果

供試金属	温度[K]	実験前質量[g]	実験後質量[g]	質量変化[g]
Inconel600(2)	常温～750	4.7302	4.7333	0.0031
Inconel600(2)	750	4.7341	4.7389	0.0048
Inconel600(2)	600	4.7295	4.7314	0.0019
OMC	常温～750	3.0382	3.0406	0.0024
OMC	750	3.0515	3.0548	0.0033
OMC	600	3.0256	3.0274	0.0018
OFHC	常温～750	2.8790	2.8812	0.0022
OFHC	500	2.8505	2.8512	0.0007
OFHC	400	2.7680	2.7688	0.0008
SMC	常温～750	3.0043	3.0062	0.0019
SMC	750	2.8653	2.8696	0.0043
SMC	600	2.9471	2.9495	0.0024

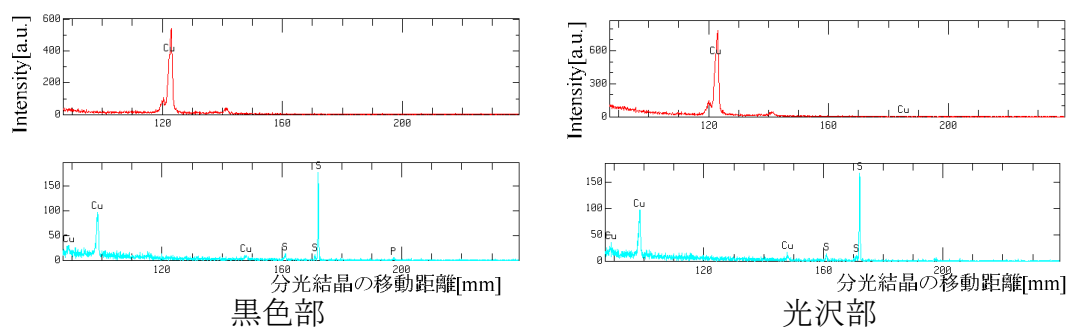
4-1-5-3 表面組成評価

4-1-5-3-1 EPMA 分析（表面組成特定）

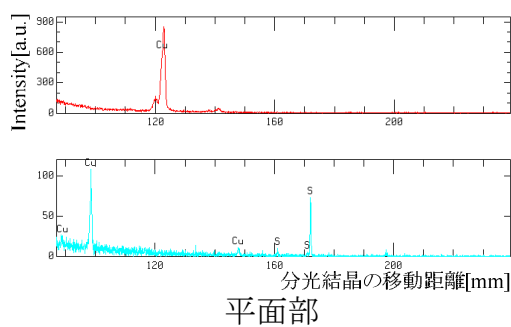
実験に供試した金属の表面組成を特定するため実施した EPMA 定性分析例として、図 4-6 に 750K 等温実験（OFHC のみ 500[K]）後スペクトルを示す。同図より、何れの金属でも実験後金属表面から硫黄が検出されており、金属表面へのサルファアタックが確認された。



(a)Inconel600(2)



(b)OMC



平面部

(c)SMC

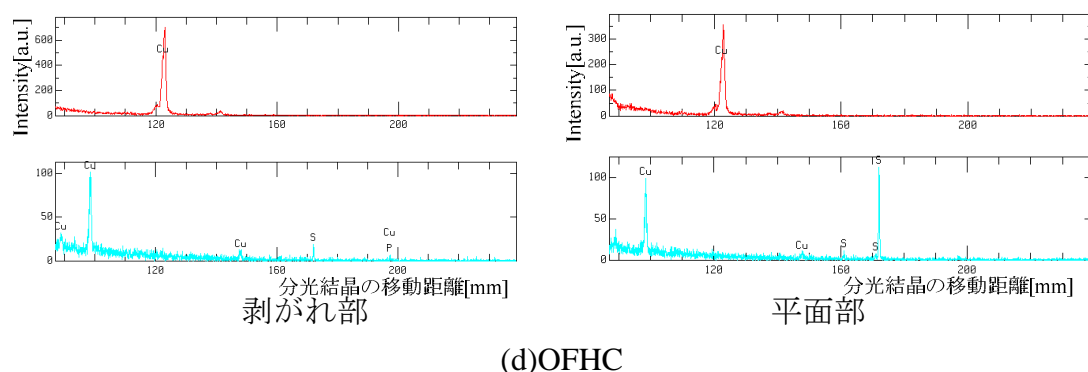


図 4-6 EPMA 定性分析結果

4-1-5-3-2 EPMA 分析（組成分布評価）

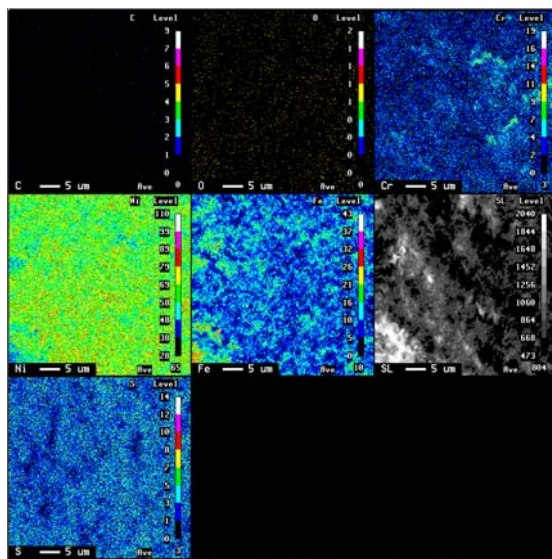
金属表面の組成分布を解明するために実施した EPMA 面分析結果例として、図 4-7 に 750K 等温（OFHC のみ 500[K]）実験後スペクトルを示す。同図は金属表面の一定面積（本分析では 30[μ m]×30[μ m]）について定性分析を実施し、検出されたピークを色で表している。

同図(a)より、Inconel600(2)では検査面全体に硫黄のスペクトルが確認され、硫黄が金属全体に分布していることが判明した。また、分析時に取得した SEM 画像より Inconel600(2)は約 200[μ m]のくぼみが存在していることが判明した。

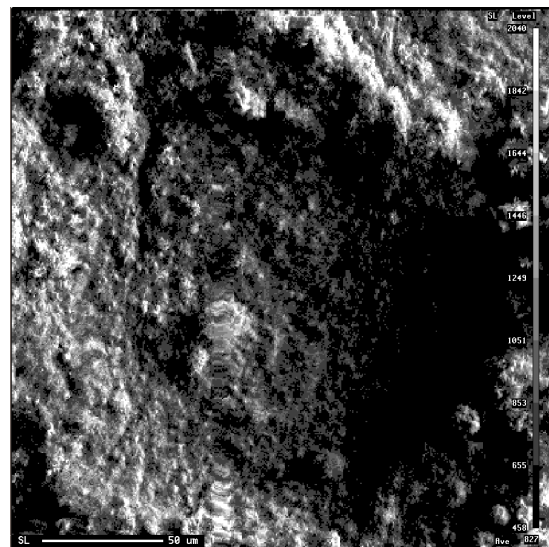
同図(b)より、OMC ではバラツキがあるが検査面全体に硫黄のスペクトルが確認され、硫黄が金属全体に分布していることが判明した。なお、SEM 画像より、OMC 表面には加工痕と思われる筋が確認された。

同図(c)より、SMC では検査面全体に硫黄成分が検出されており金属表面全体に H_2S が吸着していることが判明した。なお、SEM 画像より、SMC 表面には加工痕やくぼみが確認された。

同図(d)より、OFHC では検査面全体に硫黄成分が検出されているが中央部では硫黄が検出されていない。一方、銅のスペクトルは硫黄が検出されない部分でより強く検出された。これから、OFHC では硫黄と反応した部分が剥がれ、未反応の銅表面が露出したことが確認された。この結果は金属硫化物の剥がれにより露出した表面が硫黄と反応することによるサルファアタック進行が生じることを示している。これは、SEM 画像から硫黄成分未検出部が窪みとなり表面が剥がれた様子を確認できることから推測できる。

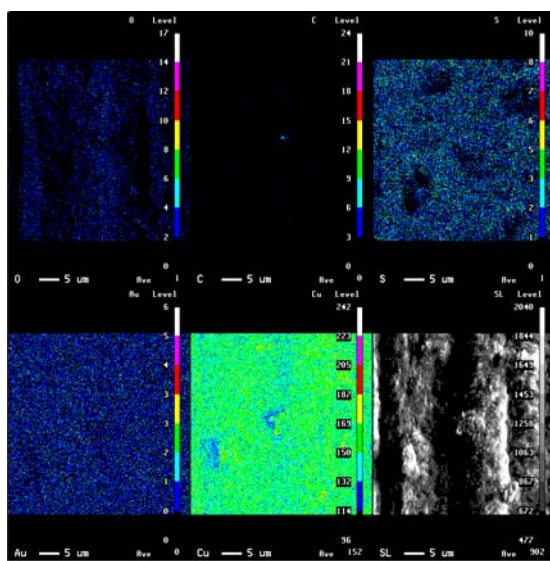


面分析結果

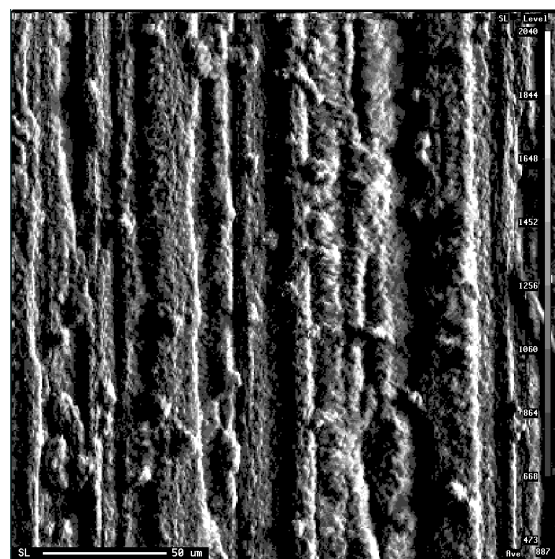


SEM 画像

(a)Inconel600(2)

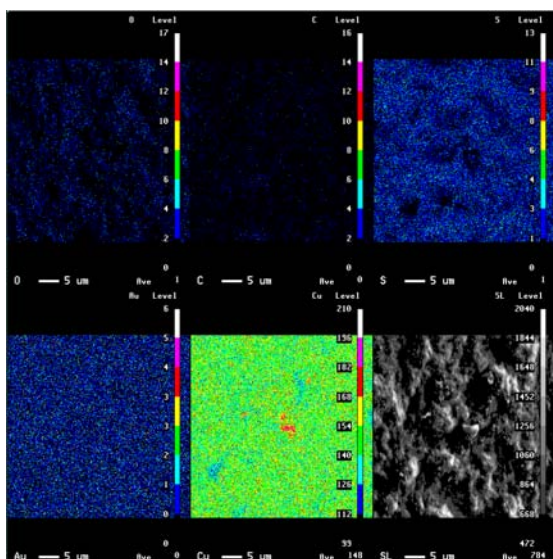


面分析結果

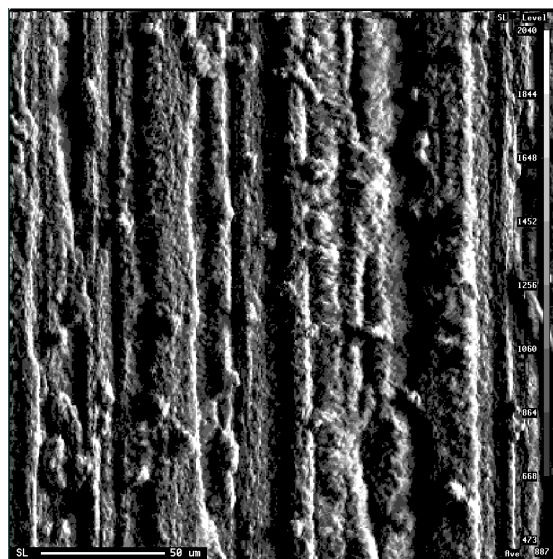


SEM 画像

(b)OMC

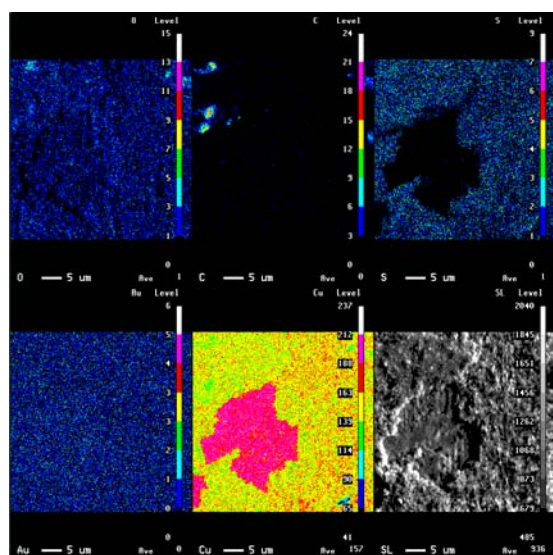


面分析結果

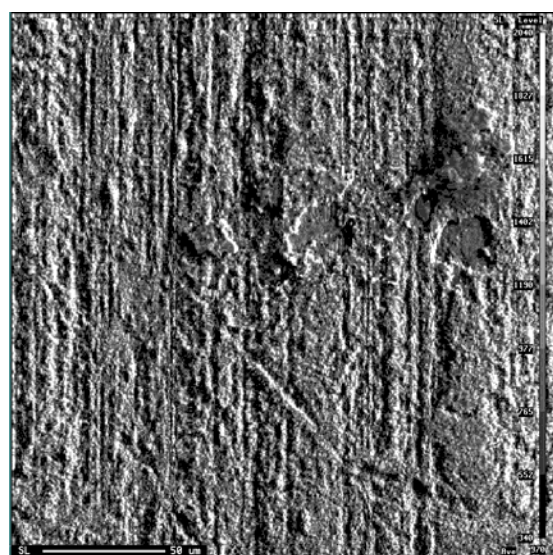


SEM 画像

(c)SMC



面分析結果



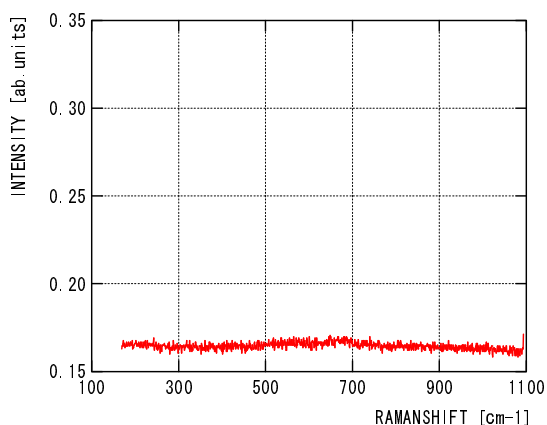
SEM 画像

(d)OFHC

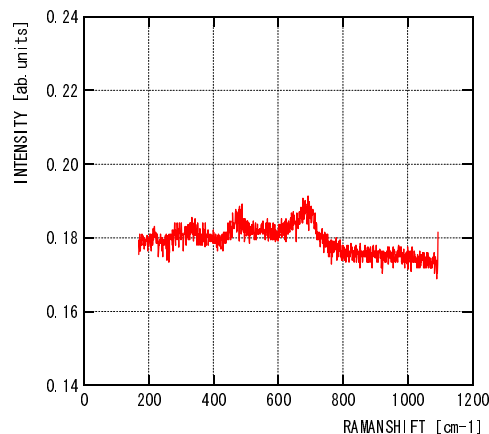
図 4-7 EPMA 面結果

4-1-5-4 表面結晶構造評価

実験後金属表面より検出された硫黄成分が金属と反応して金属硫化物を生成しているか検証するため、ラマン分析を実施した。各金属材料のラマン分析結果として、図 4-8 に 750K 等温 (OFHC のみ 500[K]) 実験前後のラマンスペクトルを示す。同図より、何れの金属材料も実験前後でスペクトルに変化が確認された。また、図 4-9 に示す金属硫化物サンプルのラマンスペクトル (硫化銅 : 200[cm⁻¹], 280[cm⁻¹], 600[cm⁻¹]付近, 硫化 Ni : 280[cm⁻¹], 480[cm⁻¹]付近, 硫化鉄 : 200[cm⁻¹], 380[cm⁻¹], 480[cm⁻¹], 680[cm⁻¹]付近) と比較した結果、銅系金属では硫化銅 (Cu₂S), Inconel600(2)では硫化 Ni (NiS), 硫化鉄 (FeS) が生成されていることが判明した。なお、金属硫化物は SMC について実施した常温実験でも存在が確認されており、H₂S の反応性の高さを示唆している。

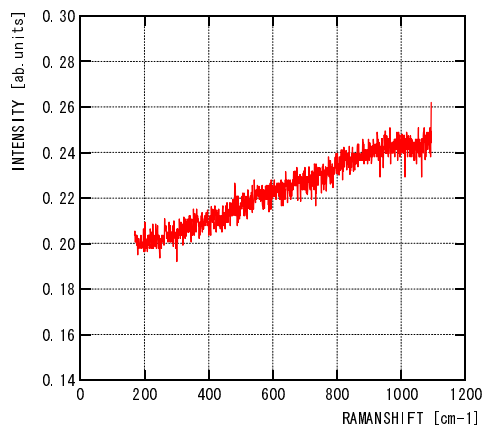


実験前

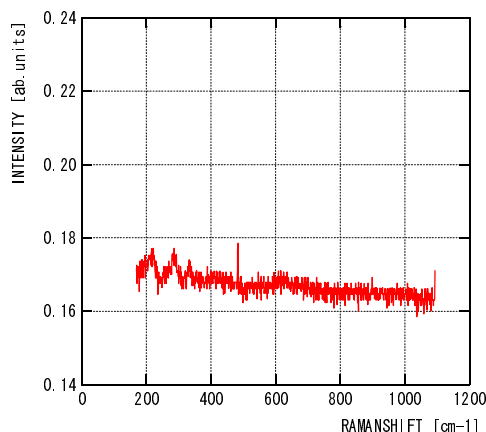


750K 等温実験後

(a)Inconel600(2)

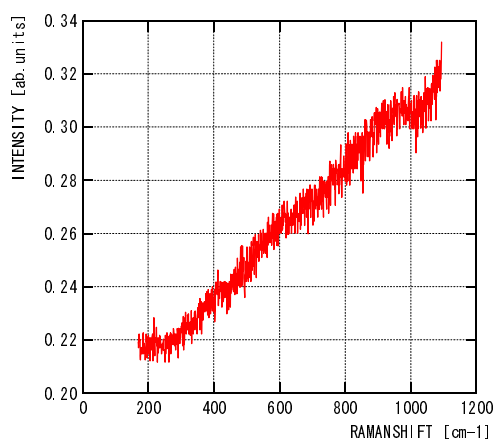


実験前

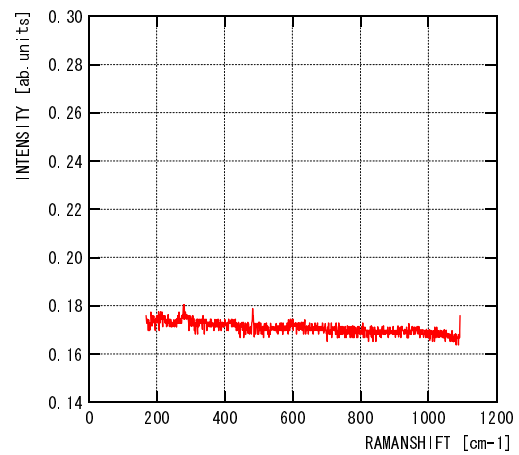


750K 等温実験後

(b)OMC

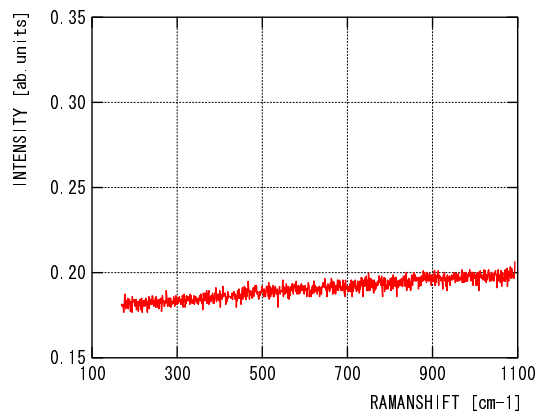


実験前

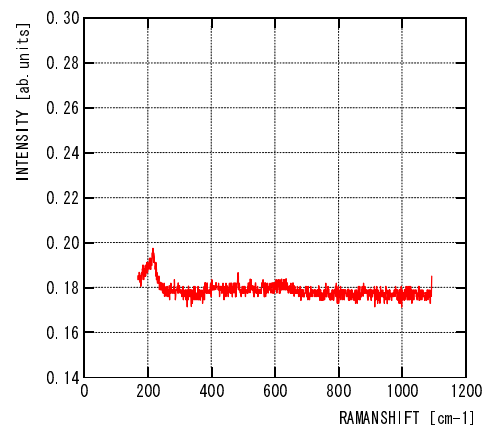


750K 等温実験後

(c)SMC



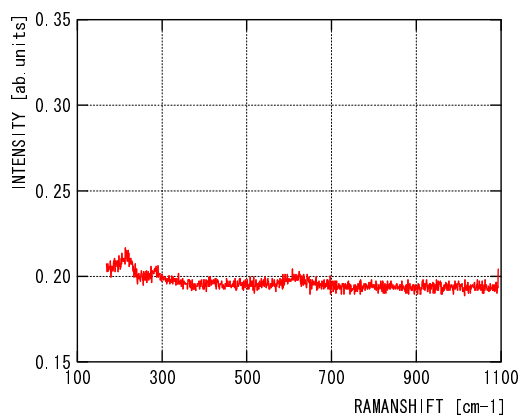
実験前



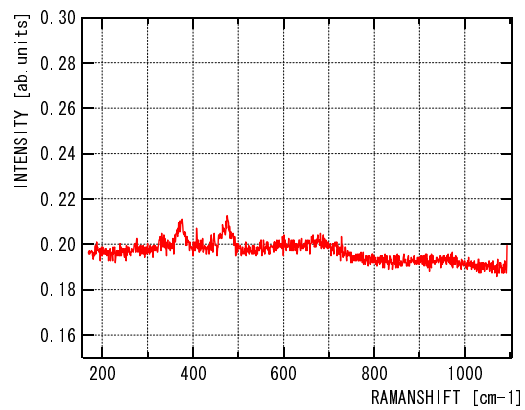
500K 等温実験後

(d)OFHC

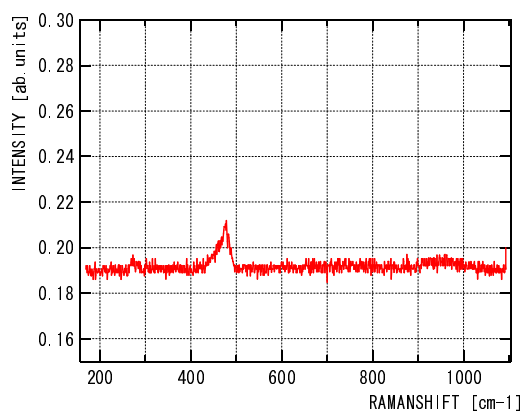
図 4-8 ラマン分析結果



(a) Cu_2S



(b) FeS

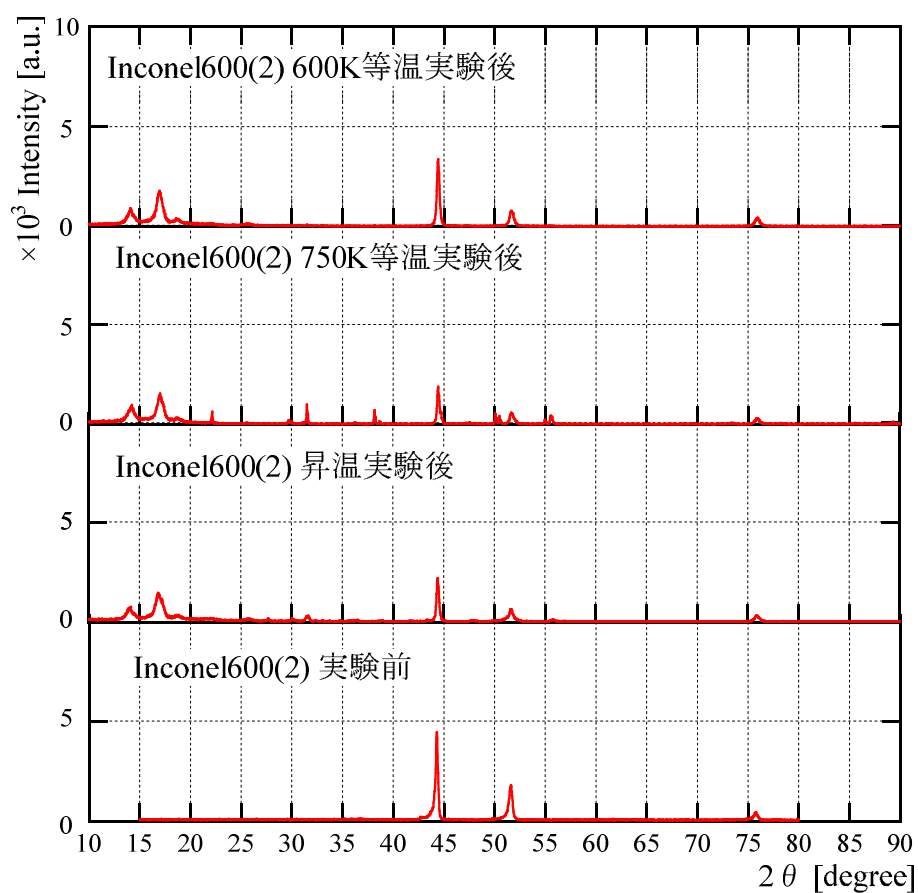


(c) NiS

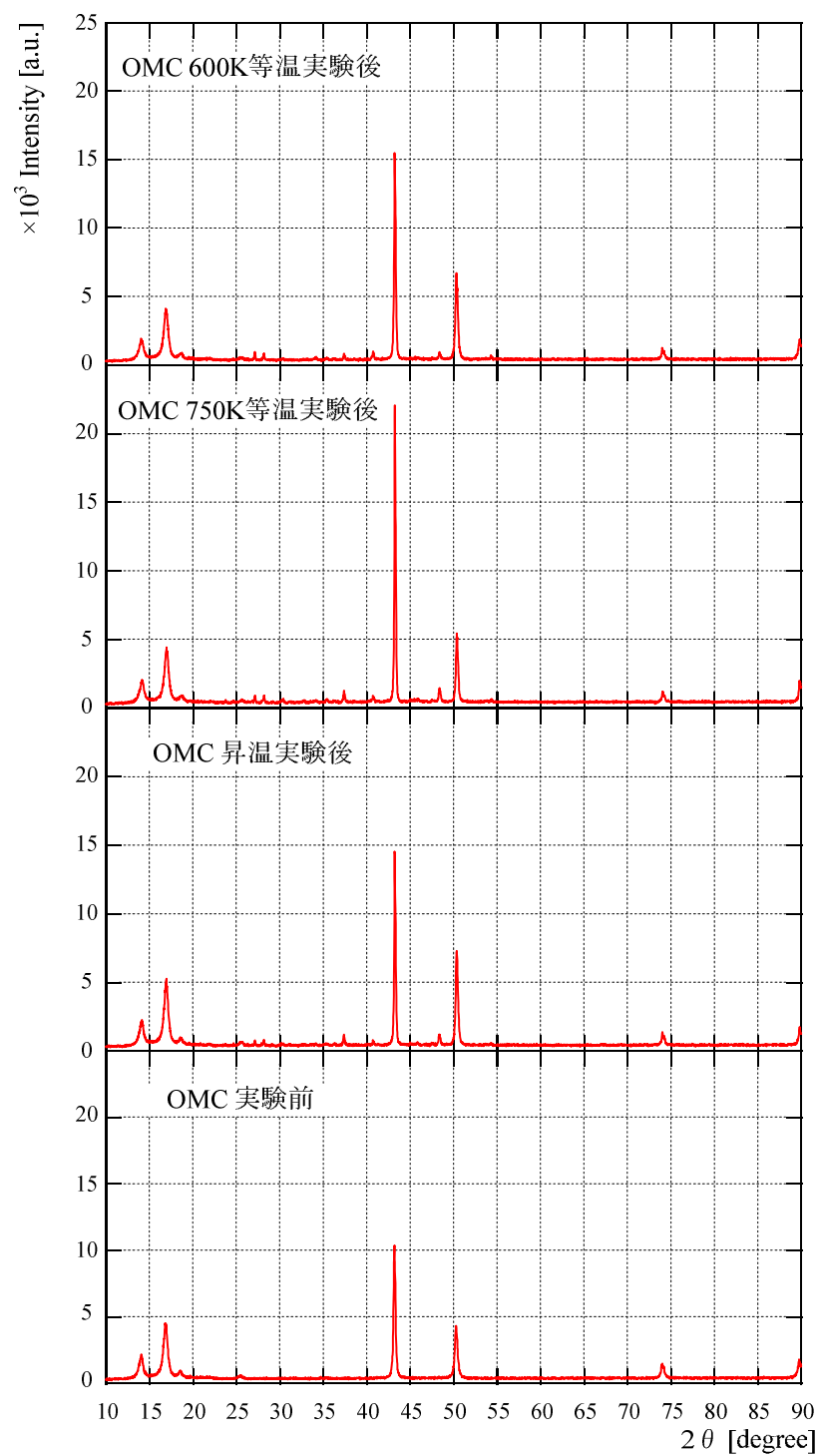
図 4-9 金属硫化物のラマンスペクトル

4-1-5-5 内部結晶構造評価

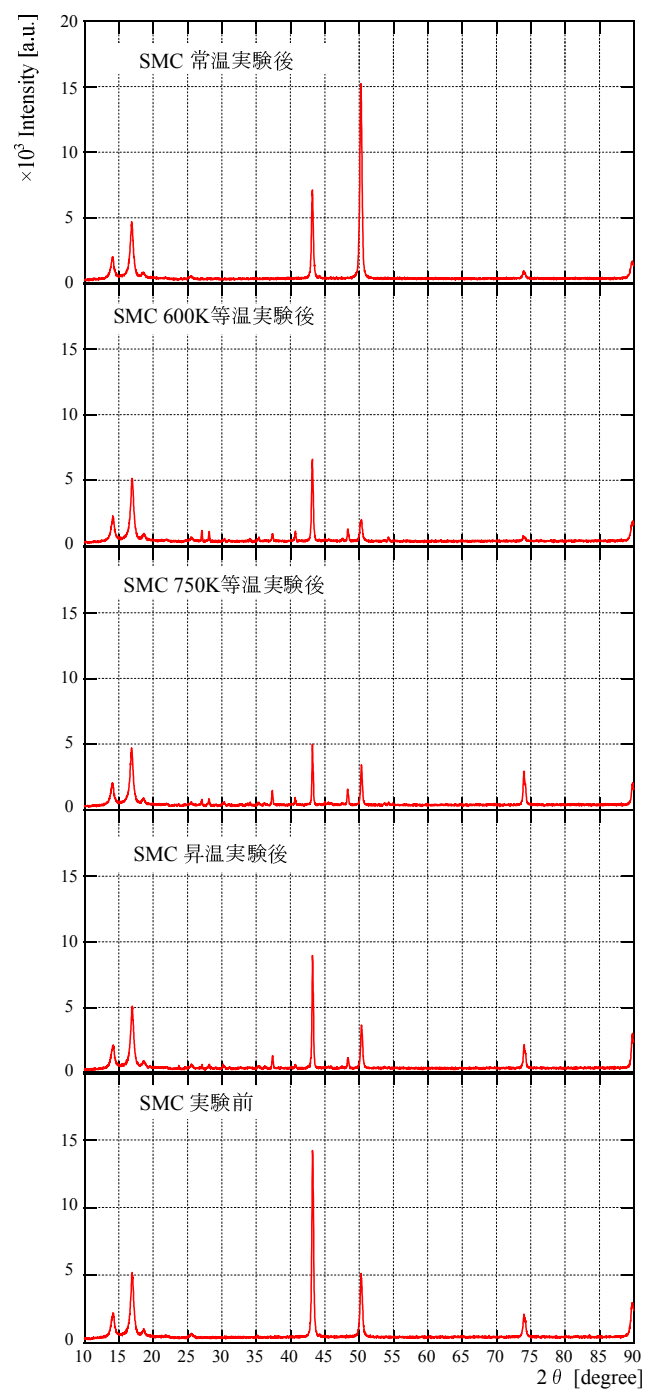
サルファアタックによる金属内部結晶構造の変化は XRD 分析（分析可能深さ範囲約 100[μm]) を実施し，検出されたスペクトルより評価した．図 4-10 に各金属材料の XRD 分析結果を示す．同図より，何れの金属も実験前後でスペクトルの検出位置に変化が確認されないことから金属内部組織までは金属硫化物に浸食されていないことが推定できる．



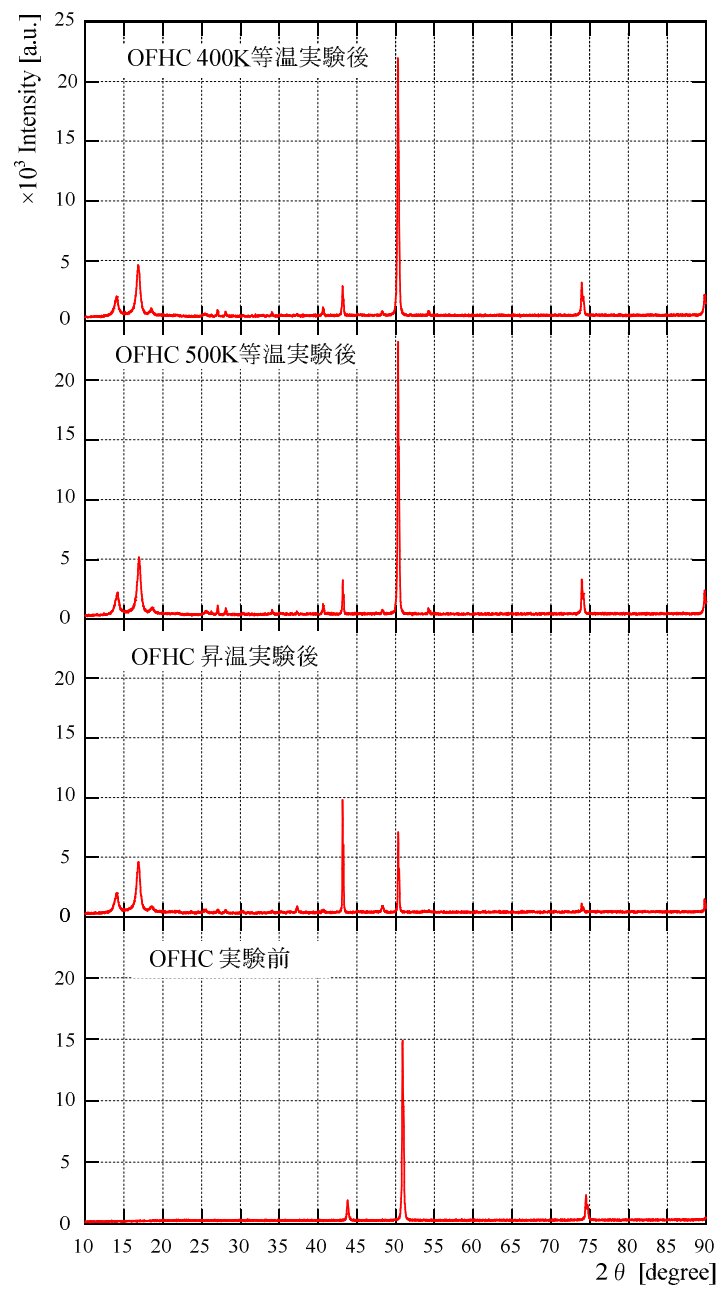
(a)Inconel600(2)



(b)OMC



(c)SMC



(c)OFHC

図 4-10 サルファアタック実験 XRD 分析結果

4-1-5-6 金属硫化物析出厚さ測定（カソード還元）

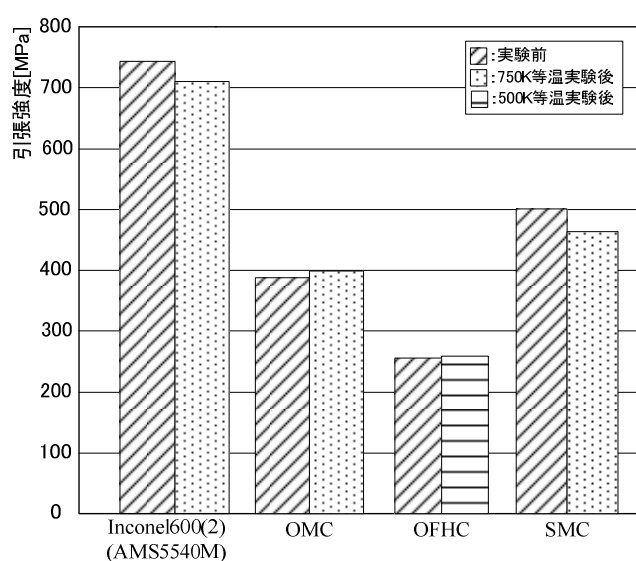
金属硫化物の平均析厚さはカソード還元を利用し測定した。カソード還元とは、電解質溶液中で金属表面の酸化物や硫化物被膜に一定電流を流すことで金属へと還元し、このとき得られる電位－時間曲線から皮膜の定性・定量評価を行う方法であり、銅の酸化物や硫化物皮膜の同定に用いられる¹⁷⁾。カソード還元結果を表 4-7 に示す。同表から、 H_2S を供試した実験での金属硫化物析出厚さは約 1～8[μm]であった。前節で述べた XRD 分析及びカソード還元結果より、金属硫化物による金属内部組織への浸食はないことが判明した。この原因は金属表面に金属硫化物が生成されることで金属と H_2S の反応が抑制されたためと考えられる。

表 4-7 カソード還元結果

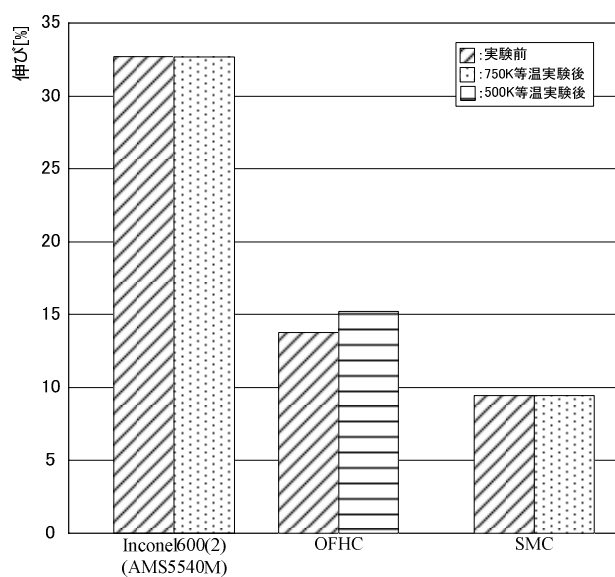
金属材料	実験温度	金属硫化物厚さ
	[K]	[nm]
Inconel600(2)	常温～750	未検出
Inconel600(2)	750	未検出
Inconel600(2)	600	未検出
OMC	常温～750	4434
OMC	750	6012
OMC	600	2501
OFHC	常温～750	3056
OFHC	500	952
OFHC	400	1109
SMC	常温～750	2843
SMC	750	4335
SMC	600	3880

4-1-5-7 機械的強度評価

金属硫化物の生成による材料の機械的強度への影響評価のため、各金属材料に対し常温引張破断試験を実施した。常温引張破断試験結果を図 4-11 に示す。同図(a)より引張強度は引張破断試験前後で若干の変化が確認され、SMC では約 8%、Inconel600(2)では約 5% 減少した。なお、同じ実験条件に供試した Inconel600(2)引張試験片 3 本にて常温引張破断試験の誤差を確認した結果、誤差は約 3%であり、常温引張破断試験による SMC 及び Inconel600(2)の引張強度の低下は有意差があることが判明した。



(a)引張強度



(b)伸び

図 4-11 引張破断試験結果

4-1-6 H_2S と CH_3SH によるサルファアタックの比較

4-1-6-1 金属との反応性

図 4-12 に各金属を供試した 750K 等温実験 (OFHC のみ 500K 等温実験) における反応率を示す. 同図より, 何れの金属も CH_3SH は H_2S と比較して反応率が高い値を示した. また, 実験前後における金属の質量変化は図 4-13 に示すように, OMC や OFHC では CH_3SH を供試した場合 H_2S を供試した場合と比較して約 1~3 倍大きい. 以上より, CH_3SH は H_2S と比較して金属へ吸着しやすいことが判明した. この原因として, CH_3SH が有するメチル基は電子供与性があり, 電子を追い出しやすい性質を持つためであると考えられる.

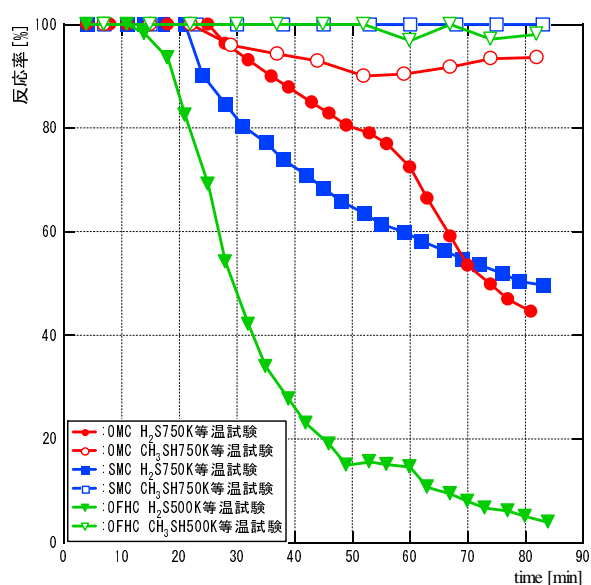


図 4-12 反応率の比較結果

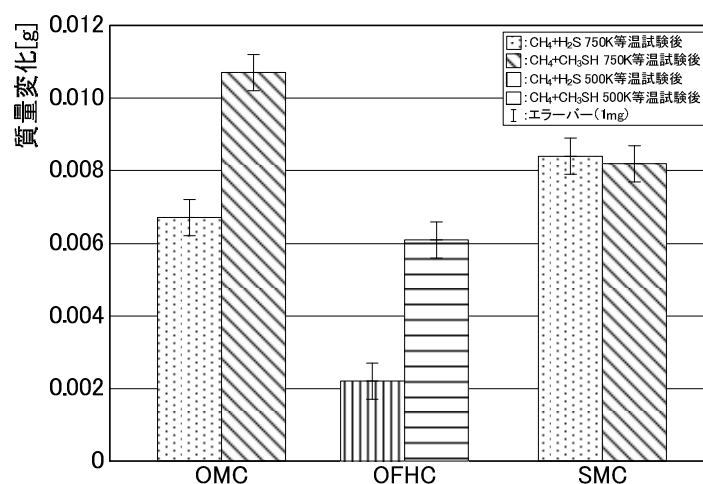
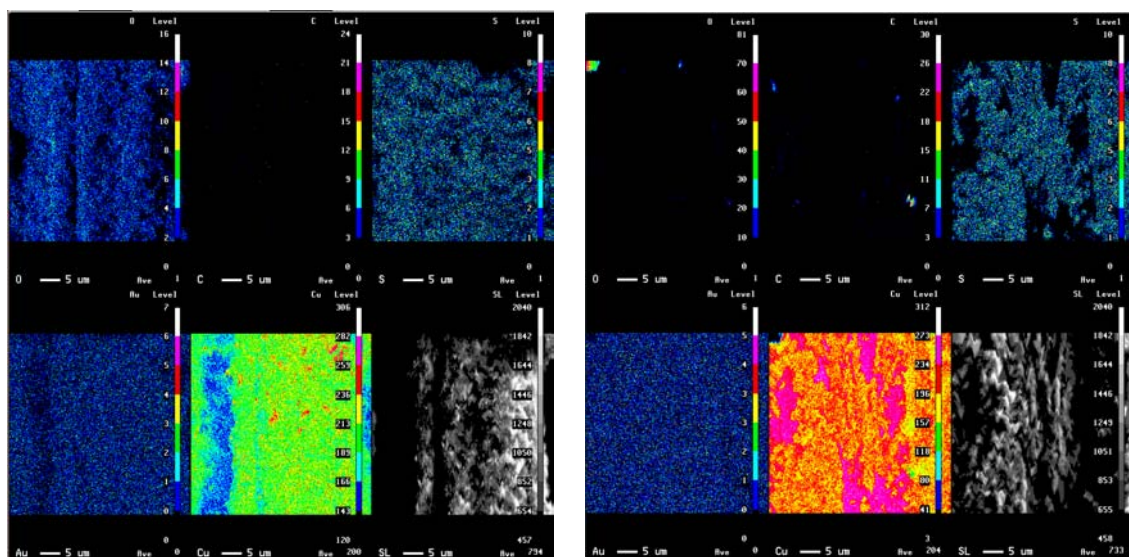


図 4-13 実験前後の質量変化

4-1-6-2 分析結果の比較

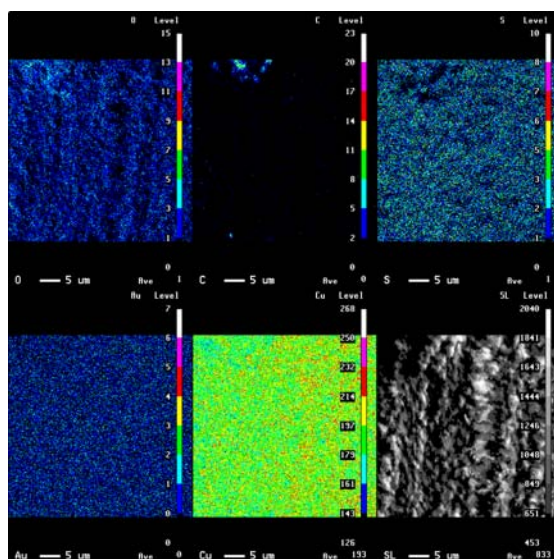
CH_3SH を供試した実験後の金属表面状態を確認するため EPMA 分析を実施し、結果を図 4-14 に示す。その結果、実験後金属全体に硫黄の存在が確認された。この硫黄は H_2S の場合と同様、ラマン分析の結果より金属と反応し金属硫化物を生成していることが判明した。また、SMC では銅や硫黄のスペクトルにばらつきがあり、金属硫化物に剥がれが生じていることが判明した。

金属硫化物の平均析出厚さはカソード還元の実験結果より、約 $3\sim 4[\mu\text{m}]$ であり、 CH_3SH と H_2S による金属硫化物間の平均析出厚さへの差異は本実験結果では確認されていない。ただし、この結果は参考文献 18 に記載されている H_2S による影響が CH_3SH と比較して大きいという結果とは異なる。この原因として、本実験条件と参考文献 18 における実験条件と環境の違いが考えられる。実験条件の違いとして、圧力は本実験では約 $0.14\sim 0.2[\text{MPaA}]$ に対し、参考文献 18 の実験では約 $29[\text{MPaA}]$ 、環境の違いとして、本実験では準静的環境、参考文献 18 では流動環境であることが挙げられる。また、参考文献 18 は金属硫化の評価にとって重要である初期段階の硫化傾向が示されていない。そのため、本実験のような初期段階における硫化傾向に与える H_2S の影響が CH_3SH と比較して大きいとは断定できないと考えられる。なお、初期段階の硫化傾向が金属硫化の評価にとって重要である理由として、金属表面の化学反応性は不均一であり、金属硫化は表面の化学的な反応性が高い部分から急速に進み、その後反応性が低い部分がゆっくりと硫化されるためである。また、金属触媒の反応でも触媒活性は反応初期では高いが急速に低下してしまう。そのため、反応時間に対する硫化傾向を正確に評価するには反応初期で評価する必要がある。



(a)OMC

(b)SMC



(c)OFHC

図 4-14 CH_3SH を供試した実験後金属の EPMA 面分析

4-1-7 サルファアタック反応機構

サルファアタック実験結果より、 H_2S 、 CH_3SH と金属材料の反応機構について考察を実施した。各硫黄成分の反応機構考察結果を以下に示す。

4-1-7-1 H_2S 反応機構

過去の研究では、 H_2S によるサルファアタック反応機構は 900[K]を境に変化すると報告されている¹⁹⁾。900[K]未満では、サルファアタックは H_2S の金属表面への吸着が発端となって金属硫化物皮膜を生成するが、900[K]以上では H_2S の熱分解反応を発端として進むと考えられる。図 4-15 は H_2S の吸着による反応機構を示す。同図より、 H_2S の吸着による反応機構は H_2S の吸着後に水素原子が一つずつ剥がれ H_2 となり、銅表面に残った硫黄と銅の化学反応により Cu_2S が生成されることが考えられる。一方、900[K]以上では H_2S は以下の式(4-3)で示す反応機構により熱分解反応を起こす。



ここで、 H_2S 熱分解反応により生成された硫黄成分は活性度が高く銅表面と結合し易く、式(4-4)のように Cu_2S を生成する。



このように H_2S の熱分解開始温度である 900[K]を境に想定されるサルファアタックの反応機構は変わってくる。本実験では最大加熱温度が 750[K]であり、上述した反応機構のうち H_2S の吸着による金属硫化物の生成を確認できたと考えられる。

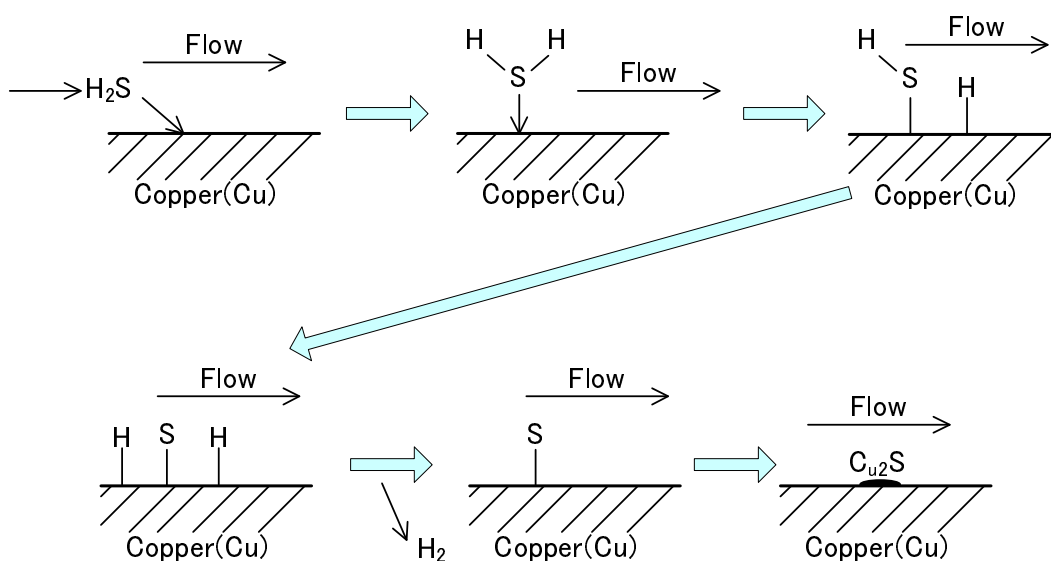


図 4-15 H_2S 反応機構

4-1-7-2 CH₃SH 反応機構

CH₃SH の反応機構の例として、銅との反応機構を図 4-16 に示す。同図より、CH₃SH は金属への電子の移動を起点として CH₃・と S 間の結合が切れる。その後 S-H・が銅と反応し、S は銅と結合し、Cu₂S が生成される。一方、H・は CH₃・や H・同士で結合し、CH₄や H₂ を生成する。これら生成物のうち、H₂ が確認されたため、H₂ の生成が顕著であると考えられる。

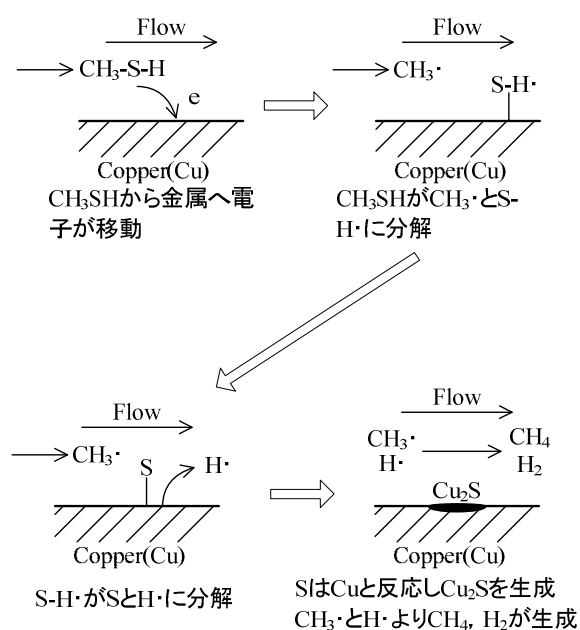


図 4-16 CH₃SH 反応機構

4-1-8 サルファアタック抑制手法の実証

4-1-8-1 サルファアタック抑制手法の提案

本研究では、ロケットエンジン再生冷却溝におけるサルファアタック抑制手法として、ほとんどの化学的腐食に対して非常に強い耐性を有しており、硫黄成分による腐食に対する耐食性も高く、金属の中で高い熱伝導率を有する金に注目し、ロケットエンジン再生冷却溝への金メッキ適用を初めて試みた。

本研究では、サルファアタック抑制手法として、無電解金メッキ（以下金メッキ）を適用した。金メッキは脱脂、塩酸（HCl）による酸洗いを実施した後、銅系金属に金メッキが施せるよう無電解 Ni メッキを薄く施した後に実施した。サルファアタック実験に供試した金メッキ試験片の区別は表 4-8 に示す。なお、無電解金メッキには通常表面に微小なピンホールが生じる可能性がある。

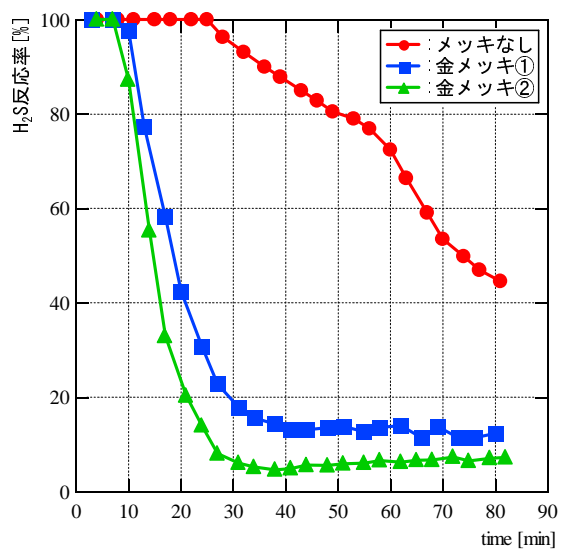
表 4-8 金メッキの区別

材質	表記	条件
OMC	金メッキ①	無電解メッキ メッキ厚み1[μm]
	金メッキ②	無電解メッキ メッキ厚み2[μm]
SMC	金メッキ③	無電解メッキ メッキ厚み2[μm]
	金メッキ④	無電解メッキ メッキ厚み10[μm]

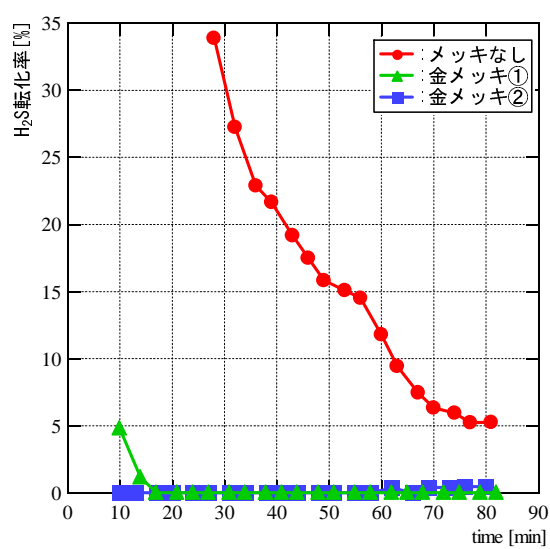
4-1-8-2 金メッキによるサルファアタック抑制効果

金メッキによるサルファアタック抑制効果評価のため、図 4-17 に $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスを供試した OMC 750K 等温実験結果を示す。同図(a)より、金メッキを施した場合の H_2S 反応率は金メッキを施さない場合と比較して最大で約 80%低下した。また同図(b)より、 H_2S 転化率は金メッキを施した場合、測定から 20 分以降ではほぼ 0%を示していた。この結果から、金メッキを施すことで金属と H_2S の反応を抑制し、更には金属への H_2S の吸着を低減できることが判明した。

金メッキを施した金属の実験後外観観察結果を図 4-18 に示す。同図より、実験後金属外観は金メッキを施した場合には加熱により金属光沢が失われているが、金メッキを施していない試験片で見られた灰色の変色がほとんど無い。また、金メッキを施した金属における金属硫化物の平均析出厚さはカソード還元の実験結果より、約 10～100[nm]であった。そのため、金属硫化物の平均析出厚さは金メッキを施すことで金メッキを施していない場合の約 0.13～1.3%まで低減することが明らかとなった。これら金メッキを施した場合の金属について、金属硫化物による機械的強度への影響を常温引張破断試験により評価した。その結果、いずれの金メッキ試験片も引張強度や伸びに変化が確認されなかった。



(a)H₂S 反応率



(b)H₂S 転化率

図 4-17 金メッキ有無による H₂S 反応性の比較結果 (OMC 750K 等温実験)

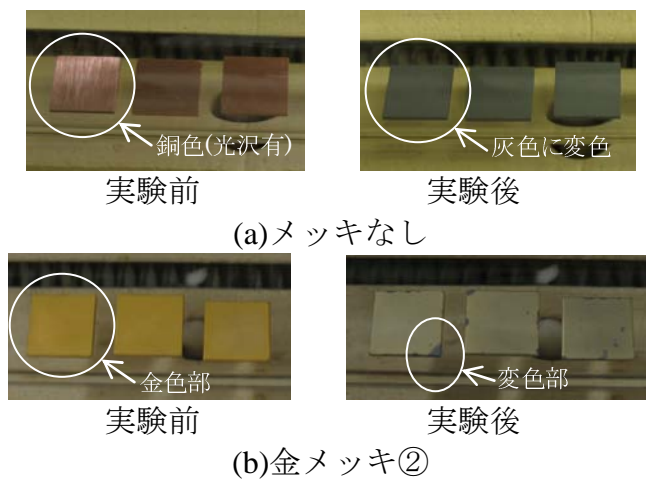


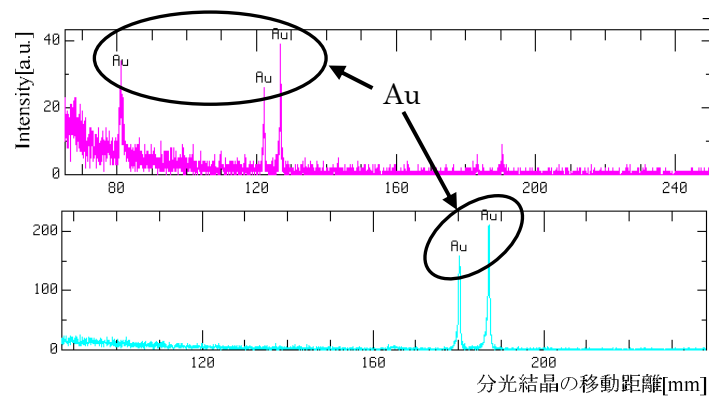
図 4-18 外観観察結果 (金メッキを施した OMC)

4-1-8-3 金メッキを施した金属へのサルファアタック

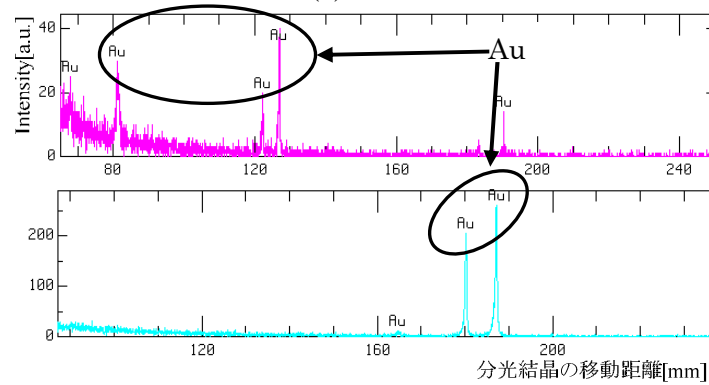
前節で述べた実験結果では、金メッキはサルファアタック抑制効果を有することが判明した。しかし、金メッキを施した金属の一部には金メッキを施していない金属と同様の変色部が確認された。そのため、実験後の金属表面状態を確認するため、EPMA 分析を実施した。その結果、金メッキ試験片の変色部では金メッキの下地として用いた Ni や銅合金主成分である銅が検出され、更にこれらの部分に集中して硫黄も検出された。その例として、図 4-19 に金メッキ②を施した OMC の実験前と 750K 等温実験後の表面組成を示した。同図(a), (b)より、実験前や実験後金メッキ平面部は金で覆われ、銅や硫黄の存在は確認されない。しかし同図(c)より、実験後変色部では銅や硫黄の存在が確認された。

次に金メッキ変色部に確認された硫黄成分が、露出した Ni や銅と反応し、金属硫化物を生成しているか検証するため、ラマン分析を実施した。その結果、変色部では Cu_2S の生成が確認され、昇温実験や 600K 等温実験でも同様の結果が得られた。以上の結果より、金メッキ試験片の一部では金メッキが剥がれ、金属表面に金属硫化物が生成されることが判明した。また、カソード還元から金メッキ試験片に生成した Cu_2S の平均厚さは約 10~100[nm]であった。

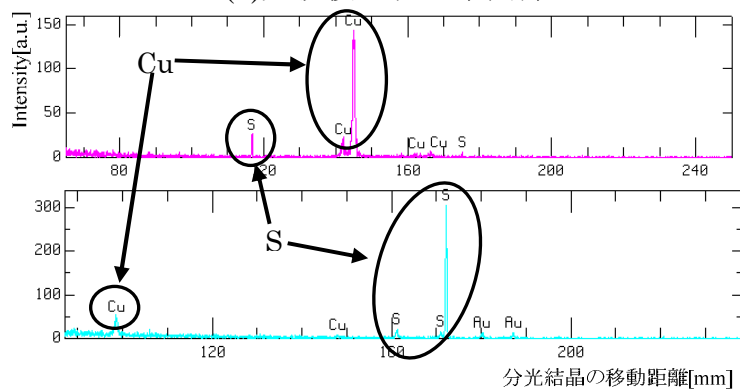
以上の金メッキの剥がれによる金属硫化物の生成は金メッキ厚さ 1[μm]と 2[μm]では差異が確認されていない。しかし、金メッキ厚さ 10[μm]の場合では金メッキ厚さ 2[μm]の場合と比較して図 4-20 に示すように 5%程度の H_2S 反応率の低減や質量変化、外観変化の低減が見られたため、金属硫化物の生成が低減されたと考えられる。そのため、金メッキ厚さはサルファアタック抑制効果に影響を及ぼすと推測される。



(a) 実験前

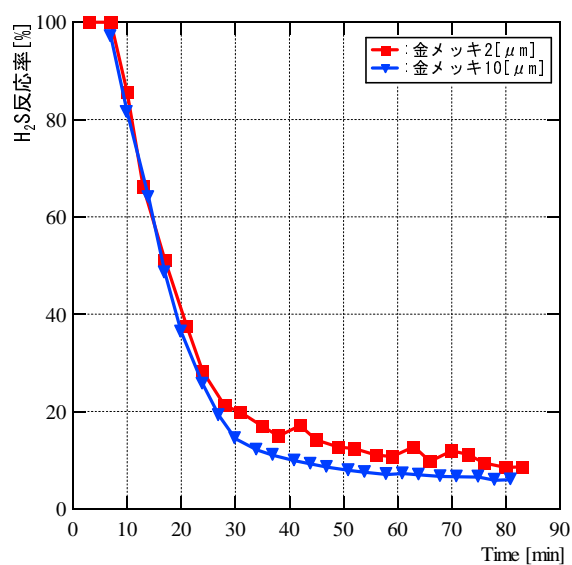


(b) 実験後メッキ平面部

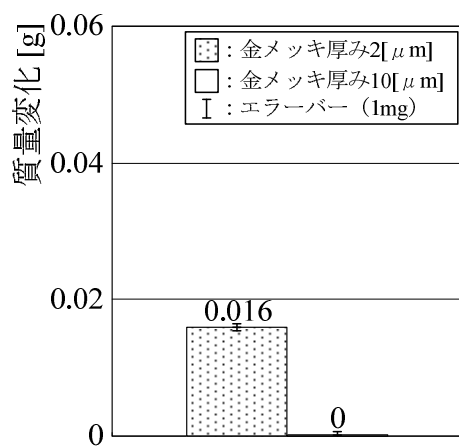


(c) 実験後変色部

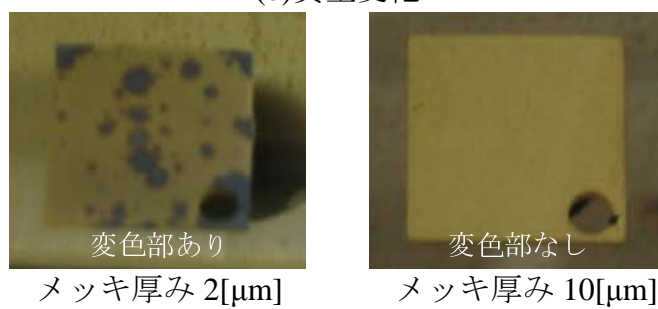
図 4-19 EPMA 面結果 (金メッキ試験片)



(a)H₂S 反応率



(b)質量変化



(c)外観変化

図 4-20 金メッキ厚さによるサルファアタック抑制効果の比較

4-1-8-4 金メッキを施した金属への Cu_2S の生成過程

本実験結果より、金メッキを施した金属への Cu_2S の生成過程の考察を実施し、その結果を図 4-21 に示す。同図より、金メッキを施した金属への Cu_2S の生成は二つの過程に大別されると推測される。第一の生成過程は金メッキ生成時に生じたピンホールを起点とする侵食である。これは、金メッキ表面の一部に確認されたピンホールのような微小な隙間より H_2S が銅表面に侵入し、銅と反応する。その後、金メッキのピンホール部から銅露出部が盛り上がり、その箇所を起点に徐々に侵食を拡大する過程である。この例として図 4-22 に金メッキ①を施した OMC を供試した 600K 等温実験後試験片で確認されたクレーター部を示す。これから、クレーター中心部やクレーターと平面部の境界では金メッキ平面部と比較して Cu_2S 結晶が肥大化していることもわかる。第二の生成過程は金メッキの亀裂を起点とした侵食である。これは銅と金メッキの熱膨張率の違いにより、加熱された金属の金メッキ部に引張応力が生じ、それにより金メッキに亀裂が生じ、下地である Ni やその下にある銅表面が露出する過程である。この例として図 4-23 に金メッキ②を施した OMC を供試した昇温実験の EPMA 分析結果を示す。同図より、金のピーク強度に弱い部分があり、その部分に硫黄のピークが検出されていることが確認できる。

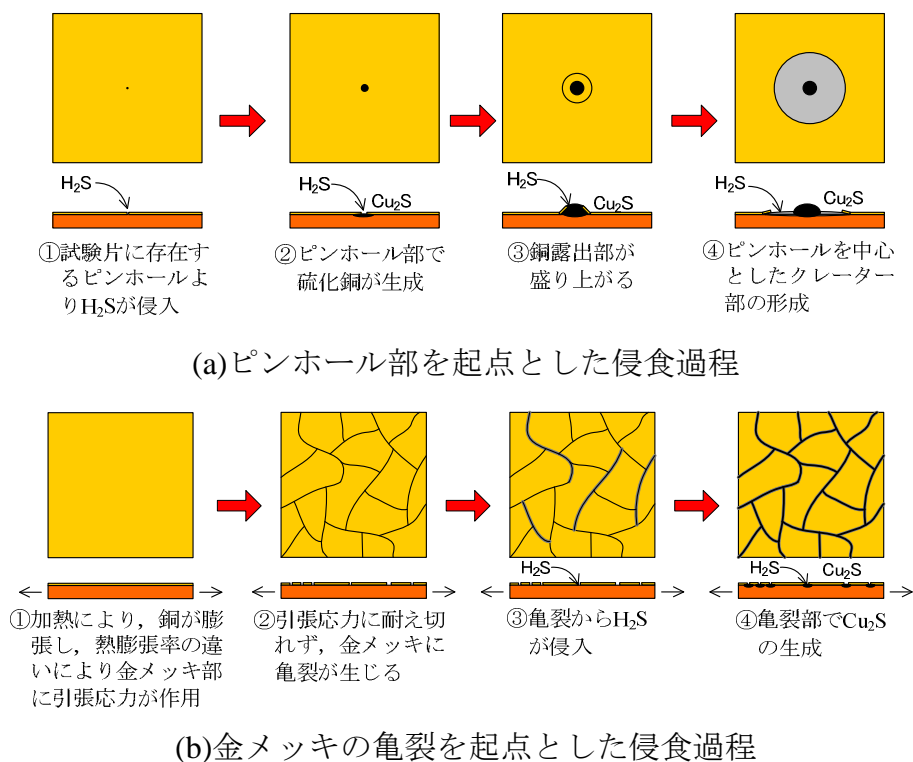


図 4-21 金メッキを施した金属への Cu_2S の生成過程

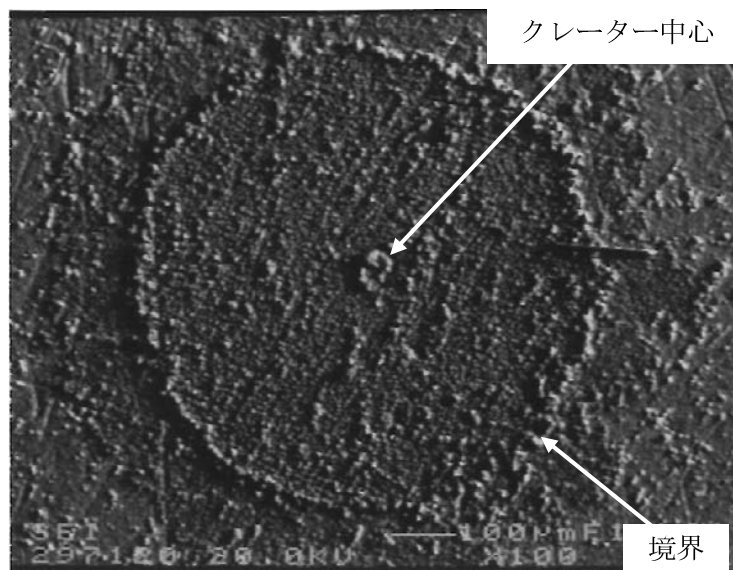


図 4-22 金メッキを施した金属表面のクレーター部

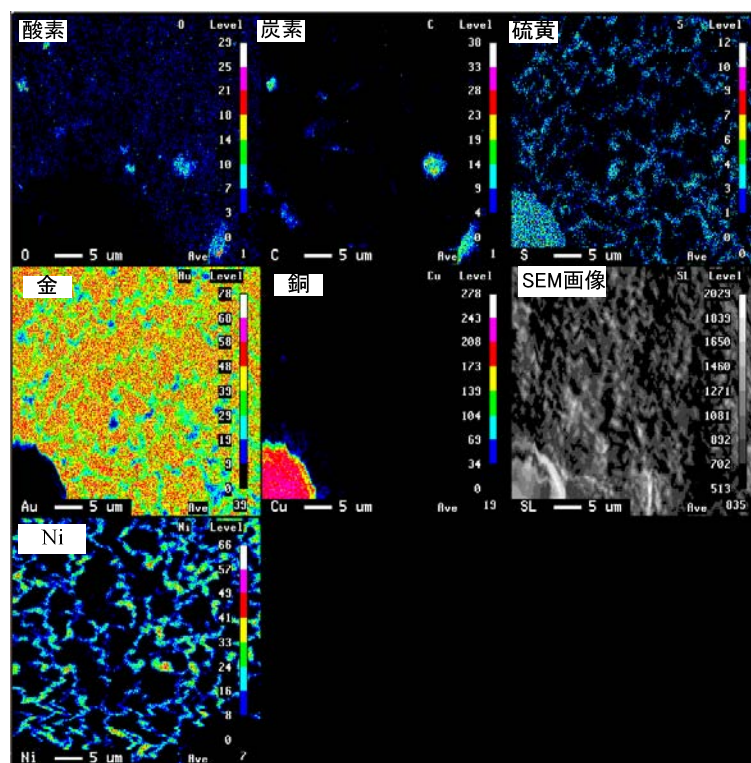


図 4-23 金メッキの亀裂

4-2 流動環境におけるサルファアタック

4-2-1 評価方法

前節までに述べたサルファアタック実験結果は低圧，低流量の準静的環境であり，高圧，高流量環境である実機エンジン環境とは異なる．そこで，サルファアタック実験結果を反映し，流動環境におけるサルファアタック試験（以下流動試験）を JAXA 角田試験場にて実施した²⁰⁾．流動試験条件を表 4-9 に示す．試験圧力は 3[MPaG]（試験装置の混合器圧力上限）であり，H₂S 濃度は実機での想定 H₂S 濃度の分圧を考慮し設定した．

表 4-9 流動試験条件

金メッキ厚み[μm]	壁面温度[K]	せん断力[Pa]	H ₂ S 実機換算濃度[ppm]
なし	600	1000	0.32
	660	500	0.32
	730	500	0.32
1	600	1000	0.8
	730	500	0.8
	730	1000	0.8
2	600	1000	0.8
	730	500	0.32
	730	500	0.8

4-2-2 評価結果

流動試験後の分析結果を図 4-24 に示す．同図(a)から，金属表面全体が灰色に変色していた．一方，金メッキを施した場合にはメッキが維持されている場合とメッキが剥がれ変色している場合が確認された．同図(b)から，実験後金属の表面組成分布は金メッキ維持部では一様に金が検出されたが，亀裂部や剥がれ部では銅や金メッキ下地である Ni が検出された．また，ラマン分析の結果より金メッキを施した供試体は金属硫化物の生成抑制効果が確認できた．しかし，一部の金メッキ供試体では Cu₂S が検出されており，金メッキの亀裂や剥がれによるサルファアタックが生じていた．特に流動試験ではサルファアタック実験と比較し金メッキや金属硫化物の剥がれが顕著に現れていた．

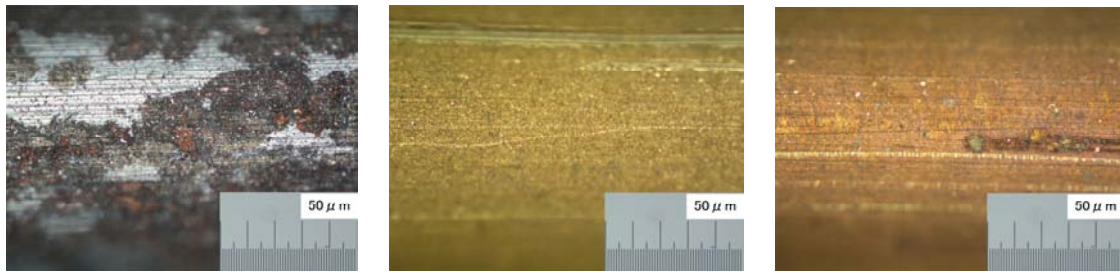
流動環境における金メッキや金属硫化物の剥がれと流体せん断力の関係性を評価するため，流動試験後供試体に対しピーリング試験を実施した．ピーリング試験結果を表 4-10 に示す．同表より，金メッキや金属硫化物の付着力は流体せ

せん断力に対し約 10^3 倍以上大きい値であり、流体せん断力のみでは剥がれを生じないことが判明した。そのため、金メッキや流体せん断力の剥がれは流体せん断力、高温・高圧環境での軟化、ピンホール及び亀裂を起点とした局所的な金属硫化物生成により、表面粗さが変化した箇所に過大な力が作用し剥がれが進展したと考えられる。

以上の結果より、流動環境ではサルファアタックが生じ金属硫化物の生成、剥がれが発生することで冷却性能の低下、燃焼器構造強度の低下が生じる可能性を示した。また、金メッキはサルファアタック抑制手法として有効であることを示した。ただし、実機エンジン設計では流動環境による金属硫化物、金メッキの剥がれが生じないように留意する必要がある。

表 4-10 ピーリング試験結果

試験番号	試験温度	試験時流体せん断力	実機換算硫化水素	メッキ厚み	メッキ面積	剥がれた荷重	破断せん断力	
	[K]	[Pa]	[ppm]	[μm]	[m^2]	[kg]	[Pa]	[MPa]
SA-207	730	547	0.32	2	6.692E-05	17.5	2564657	2.56
SA-223	600	1142	0.78	2	8.608E-05	30	3417759	3.42
SA-236	600	1137	0.763	1	8.702E-05	25	2817287	2.82
SA-243	660	518	0.338	無	1.549E-04	55	3482463	3.48

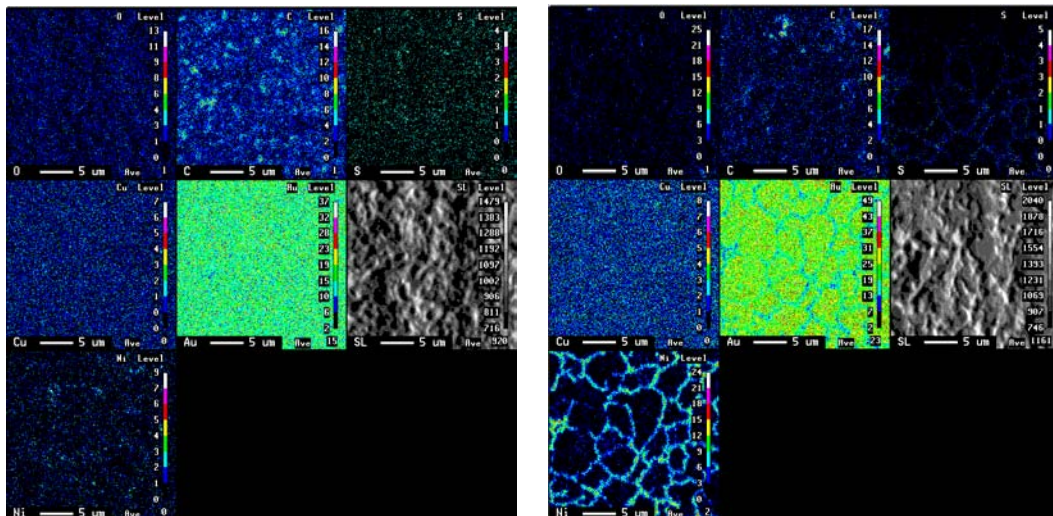


メッキ無

金メッキ維持部

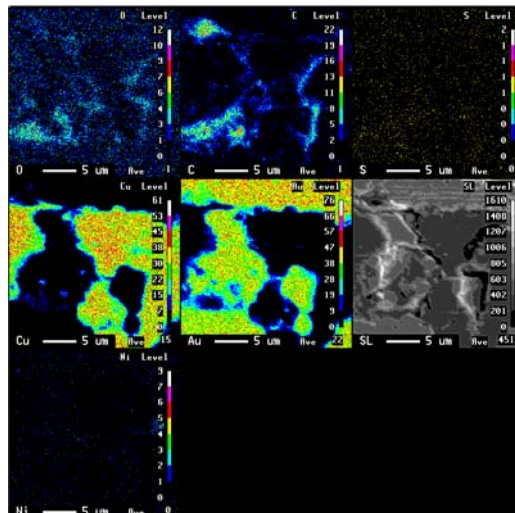
メッキ変色部

(a)表面観察結果



金メッキ維持部

金メッキ亀裂部



金メッキ剥がれ部

(b)EPMA 面分析結果

図 4-24 流動試験分析結果

4-3 BE サルファアタックの解明

4-3-1 解明手法

本研究では、BE サルファアタック現象解明のため静的環境下において浸漬実験を実施した（以下浸漬実験）。実験では、2章で示した成分のBEを供試しBEに含まれる硫黄成分による金属腐食の有無の評価した。

4-3-2 実験装置

浸漬実験にて用いた実験装置を図4-25、装置の仕様を表4-11に示す。Type AとType Bは実験温度により使い分ける。供試液であるBEと金属材料は容器内に設置され、密閉される。GN₂はボンベから供給され、容器内パージや初期加圧に利用される。なお、安全弁の設定圧力は20[MPaA]である。

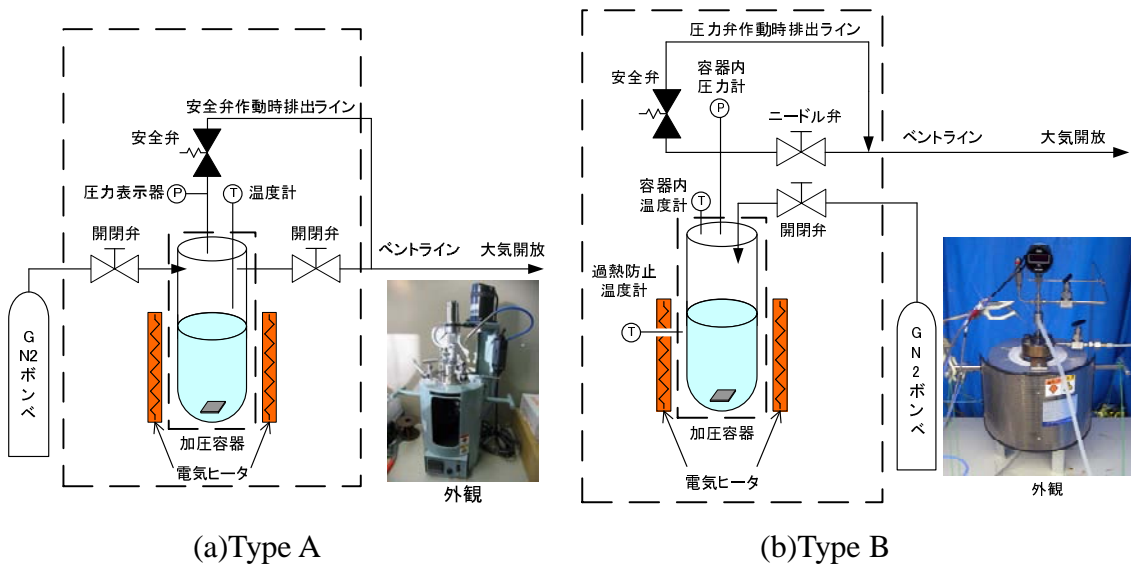


図 4-25 浸漬実験装置

表 4-11 浸漬実験装置仕様

項目	Type A	Type B
利用可能温度[K]	常温～最大 550	常温～最大 900
利用可能圧力[MPaA]	約 20	
ヒータ出力[kW]	0.6	1.2
容器内体積[mℓ]	100	

4-3-3 実験条件及び分析項目

浸漬実験は一定温度下における影響を確認することを目的とした等温実験を実施した。各実験条件を表 4-12 に示す。実験は BE 亜臨界領域，超臨界領域での影響を評価するため，エタノールの臨界条件（臨界温度 516[K]，臨界圧力約 6.2[MPaA]）に準じて設定した。実験時間はロケットエンジン燃焼時間を考慮し 120[min]を想定し，安全率 4 として設定した。表中，750K 等温実験で実験圧力が遷移する原因は実験中に BE の熱分解反応が生じ，容器内体積が増大するためである。なお，金属試験片は表面に付着している油分やゴミを取り除くため，実験前に工業用エタノール（純度 99.5%）にて洗浄を施している。

浸漬実験では表 4-13 に示す分析を実施し，金属材料の外観及び金属表面元素や結晶構造の変化，質量変化よりサルファアタックの有無を評価した。

表 4-12 浸漬実験条件

実験温度[K]	500, 750
実験圧力[MPaA]	約 10, 約 11～19
実験時間[min]	約 120×4
供試材料形状[mm]	10×10×1
BE 投入量[mℓ]	20(1 回当たり)

表 4-13 浸漬実験分析項目

分析方法	分析項目
外観，顕微鏡観察	写真や顕微鏡により金属外観や表面を観察
質量変化測定	実験前後の質量変化を測定（測定精度 0.1mg）
Electron Probe Micro-Analysis	金属表面の元素の変化を確認
ラマン分析	金属表面の結晶構造を確認

4-3-4 BE サルファアタック評価結果

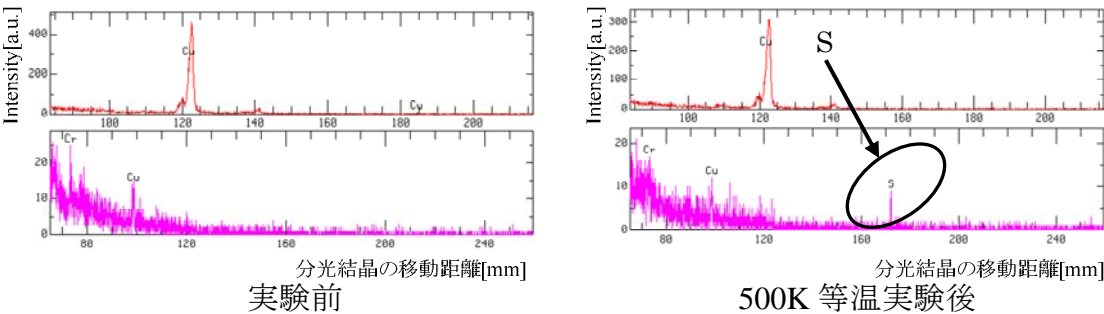
BE サルファアタック評価結果一覧を表 4-14 に示す。同表より，SMC（銅系合金），Ni 系合金（Inconel600(2)）共に外観，質量変化は確認されない。しかし 500K 等温実験後では金属表面への硫黄成分の付着が確認された。EPMA 分析結果例として，500K 等温実験後 SMC の分析結果を図 4-26 に示す。同図より，実験前に確認されない硫黄が実験後金属表面に確認され，分析面全体への分布が判明した。

検出された硫黄成分は供試した BE 原料である米粒中のアミノ酸及びビタミン等に含まれる有機硫黄化合物（システイン： $C_3H_7O_2S$ ，メチオニン： $C_5H_{11}NO_2S$ ）によるものと推測される。推測される有機硫黄化合物は融点が 500[K]以上と高

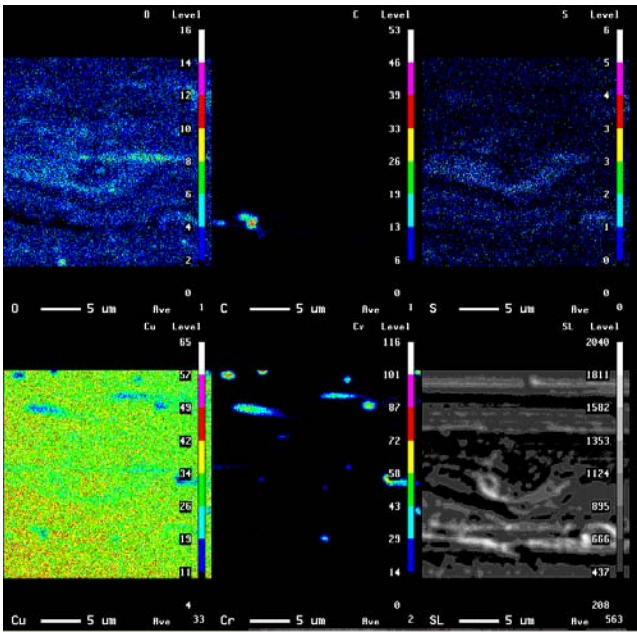
く蒸発しないため、蒸留中に完全に除去できずバイオマス原料を利用する限り最終製品に微量に含有すると考えられる。

表 4-14 BE サルファアタック評価結果一覧

金属材料	実験温度[K]	外観観察	顕微鏡観察	質量変化測定	EPMA分析	ラマン分析
SMC	500	変化なし	局所的に黒く変色	変化なし	硫黄を検出	変化なし
	750	変化なし	局所的に青く変色	変化なし	変化なし	変化なし
Inconel600(2)	500	変化なし	変化なし	変化なし	硫黄を検出	変化なし
	750	金色に変色		変化なし	変化なし	変化なし



(a)EPMA 定性分析結果



(b)EPMA 面分析結果

図 4-26 金属表面 EPMA 分析結果 (SMC 500[K])

4-3-5 実機環境との比較

浸漬実験の結果、BE 中硫黄成分により金属材料への硫黄成分の付着が確認された。更に表 4-15 に示す浸漬実験と実機環境の違いから、実機環境では浸漬実験の $8 \times 10^4 \sim 10^5$ 倍の BE が金属と接触する。従って、実機環境では浸漬実験と比較してサルファアタックが進行し、金属硫化物の生成、剥がれによる再生冷却性能、燃焼器構造強度の低下が生じる可能性が示唆された。以上の結果より、サルファアタックは実機再生冷却において抑制手法を講じる必要がある。LNG サルファアタック実験の結果を考慮し、抑制手法として金メッキが有力と考えられる。

表 4-15 浸漬実験と実機環境の比較

	浸漬実験	実機環境(推力10ton級)	実機環境(推力1ton級)
圧力[MPaA]	約0.2	約10	約10
燃焼秒時[min]		30	30
総量[kg]	0.063	51873.20	5187.32
BE濃度[vol%]	100	100	100
BE総量の比	1	823384	82338

4-4 サルファアタック研究成果のまとめ

再生冷却溝表面へのサルファアタックに関する研究では、LNG 及び BE 含有硫黄成分による再生冷却溝金属材料への腐食作用の有無，並びに影響を実験的に解明した．また，サルファアタック抑制手法として提案した金メッキによるサルファアタック抑制効果を実証した．サルファアタックに関する研究成果を以下にまとめる．

4-4-1 LNG における H_2S 、 CH_3SH によるサルファアタック

- (1) 本研究で供試した何れの金属材料も H_2S や CH_3SH と反応し，金属表面全体に金属硫化物（硫化鉄： FeS ，硫化銅： Cu_2S ，硫化ニッケル： NiS ）が生成された．
- (2) CH_3SH 反応率は何れの金属でも H_2S 反応率と比較して高い値を示し，且つ CH_3SH を供試した場合の質量変化は H_2S を供試した場合と比較して約 1～3 倍大きいことから， CH_3SH は H_2S と比較して金属に吸着しやすいことが判明した．ただし，金属硫化物の平均析出厚さに対する CH_3SH と H_2S の影響の差異は確認されていない．
- (3) 金属の引張応力は実験前後で若干の減少が見られ，SMC では約 8%，Icnonel600 では約 5% 低下した．

4-4-2 金メッキによるサルファアタック抑制効果の実証

- (1) 金メッキを施した場合では，金メッキを施していない場合と比較して H_2S 反応率は最大で約 80% 低下し，金属への H_2S の吸着を低減できることが確認された．また， H_2S と金属の反応に伴い生成される H_2 は確認されないため， H_2S と金属の反応が低減された．
- (2) 金メッキ試験片の一部では，表面の一部で金属硫化物が生成された．この原因は金メッキ欠損部や加熱により生じた亀裂を起点とした金メッキの剥がれであると考えられる．
- (3) 金属硫化物の平均析出厚さは金メッキを施していない場合では 1～8[μm]，金メッキ処理を施した場合は約 10～100[nm]であり，金メッキにより金属硫化物の平均析出厚さが低減された．
- (4) 金メッキはピンホールや加熱により生じた亀裂を起点とした剥がれが生じ，一部の試験片で金属硫化物が生成された．

4-4-3 流動環境におけるサルファアタック評価

流動試験の結果，金メッキはメッキ表面が維持される限りサルファアタック抑制効果が継続されることが判明した．一方，流動試験はサルファアタック実験と比較して金メッキの剥がれ，金メッキ無供試体表面に生成された金属硫化物の剥がれが顕著に現れた．

以上の結果より，金メッキはサルファアタック抑制手法として有効な手段であるが，金メッキにピンホールや加熱時の亀裂が生じないように留意する必要がある．本研究ではピンホールや亀裂の防止手段として，金メッキ厚さを厚くすることでサルファアタック抑制効果の向上が見込まれた．

4-4-4 BE におけるサルファアタック評価

- (1) 供試した銅系合金 (SMC)，Ni 系合金 (Inconel600(2)) 共に金属表面への硫黄成分の付着が確認された．
- (2) 付着した硫黄成分はアミノ酸及びビタミン等に含まれる有機硫黄化合物由来であると推測でき，高沸点のため蒸留で完全に除去できず BE に含まれる．
- (3) 実機環境での BE 総量は本研究と比較して 1ton 級に対しても約 5000 倍以上であり，実機ではサルファアタック進展が危惧された．従って，サルファアタック抑制手法を適用する必要があると考えられる．

4-4-5 サルファアタックが再生冷却に与える影響

サルファアタックに関する研究の結果，再生冷却において以下の問題に繋がる危険性を示した．

- (1) 再生冷却溝表面への金属硫化物の形成により再生冷却性能が低下する．
- (2) 再生冷却溝表面への金属硫化物の形成により流路粗さが変化し，圧力損失が増大することで燃焼ガス圧力が低下する．
- (3) 実機エンジン環境では高流量，高流速のため金属硫化物の剥がれが活発となり，推進剤噴射器流路が閉塞する．また，局所的な剥がれにより再生冷却溝に応力集中部が形成されるため，許容熱応力が低下する．

4-4-6 サルファアタックを回避する設計指針

以上に示す研究成果より，サルファアタックは再使用性，信頼性を低下させる原因となる．また，LNG に対するサルファアタック実験では実機エンジン作動時間（安全率 4 を含む）を反映しており，既存の使い捨てロケット以上の燃焼時間では再使用性，信頼性の低下が生じる．本研究の結果，再使用型クリーンロケットでは再使用性や信頼性の維持のため，再生冷却溝金属表面への金メッキを施す必要がある．

4-4-7 ロケットエンジン実機でサルファアタックが生じた場合の影響

サルファアタックに関する研究成果を利用し、ロケットエンジン実機においてサルファアタックが生じることで再生冷却に与える影響を検討した。

1. 金属の引張強度は実験時間 4800 秒において約 8%低下した。一方ロケットエンジン実機での燃焼時間は約 600 秒であり、本研究と同様のサルファアタックが発生した場合は 8 回程度で金属の材料強度が低下する。従って、既存のロケットエンジン実機以上の燃焼回数となる場合には、一般にロケットエンジン実機構造強度の設計指針として採用している安全率 1.2 を維持できず、信頼性が低下する。
2. 金属硫化物の厚さは準静的環境下では 6[μm]あるが、流動環境において測定した剥がれた金属硫化物の幅は最大で約 600[μm]に達した。流動試験は既存ロケットエンジン実機環境を考慮し試験条件を設定している。従って既存ロケットエンジン実機と同様の運転状態で燃焼させた場合、2 回の燃焼で 1[mm]以上の金属硫化物の剥がれが発生する可能性があり、推進剤噴射器における燃料流路の閉塞に繋がる。

第5章 再生冷却性能予測

本章では、LNG や BE を冷却材に利用した場合の再生冷却性能予測についてまとめる。また、本研究の成果より示したコーキングやサルファアタックが影響しない冷却材最大温度における燃焼ガス圧力の上昇を予測し、再使用性、信頼性を維持した上での高性能化について検討した。

5-1 計算モデル

再生冷却性能予測に利用した燃焼器計算モデルはクリーンロケットエンジンシステムの成立性を実証する目的で設計・検討した推力 1ton 級 LNG/LOX 燃焼器，推力 600kg 級 BE/LOX 燃焼器である。各燃焼器形状を図 5-1 に示す。なお，燃焼器設計の詳細は APPENDIX B に記す。

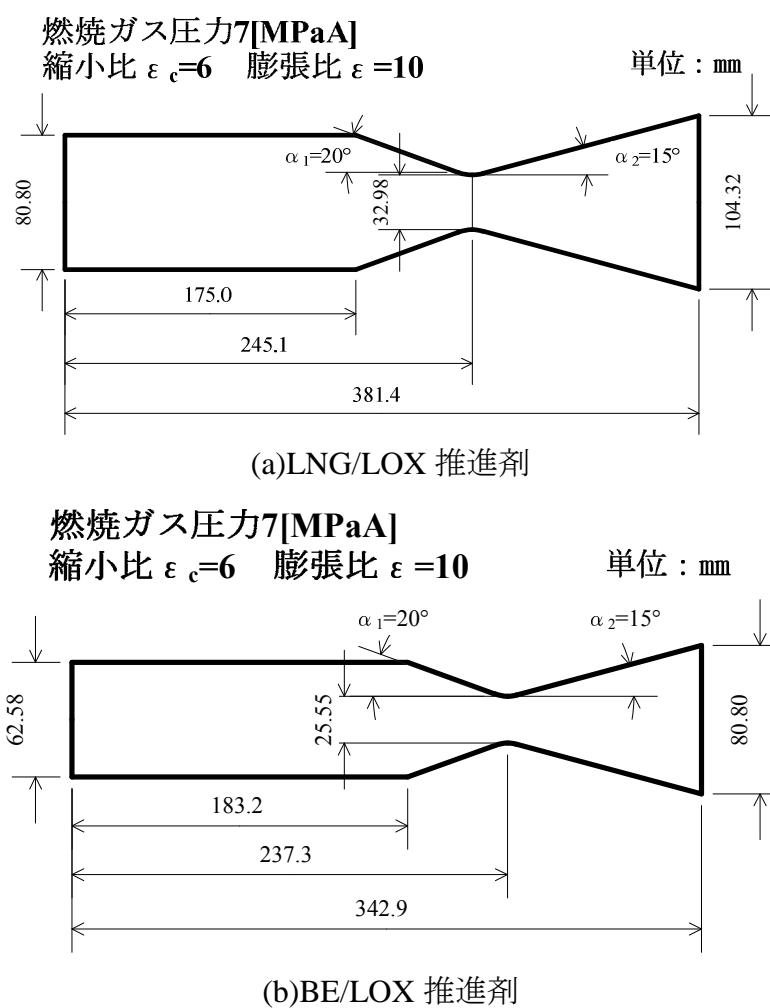


図 5-1 再生冷却性能予測に用いた燃焼器計算モデル

5-2 再生冷却性能予測手法

本研究では LNG, BE の再生冷却性能予測として, 再生冷却溝に対する 1 次元の熱伝達を利用した再生冷却性能推算を実施した. 再生冷却性能推算は燃焼器計算モデルに対し, 冷却材として LNG, BE を適用した場合の冷却溝 1 本当たりの冷却材温度上昇と総吸熱量を予測した.

再生冷却性能推算は図 5-2 に示す冷却溝伝熱モデルを適用した. 図中(1)は燃焼ガス~冷却溝壁面間の熱伝達, (2)は冷却溝壁内の熱伝導, (3)は冷却溝壁~冷却材間の熱伝達である.

(1)における熱伝達式は式(5-1)に示す. h_{gc} は Bartz の式²¹⁾より推算できる燃焼ガスの熱伝達係数であり, 式(5-2)より求められる. 式中 σ は修正係数で式(5-3), μ は粘性係数で式(5-4)より求められる.

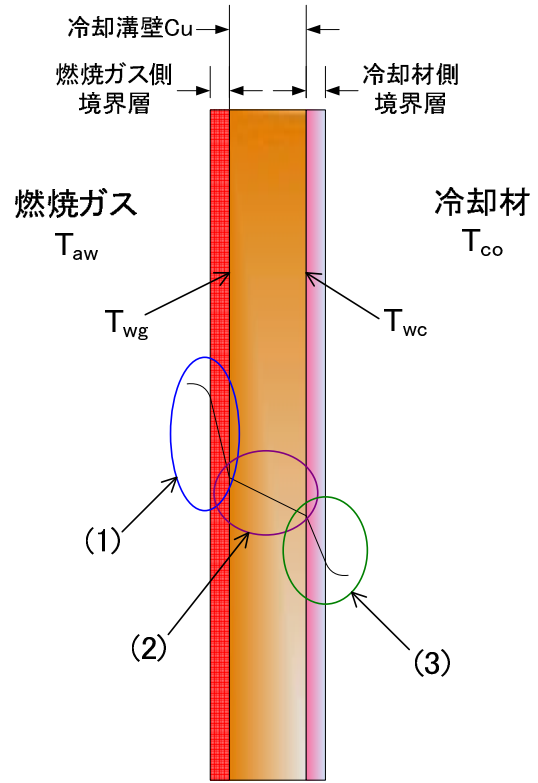


図5-2 冷却溝伝熱モデル

$$q_1 = h_{gc} (T_{aw} - T_{wg}) \quad (5-1)$$

$$h_{gc} = \left[\frac{0.026}{D_t^{0.2}} \left(\frac{C_p}{P_r^{0.6}} \right) \left(\frac{P c_{ns} g}{c^*} \right)^{0.8} \left(\frac{D t}{R} \right)^{0.1} \right] \left[\frac{A_t}{A} \right]^{0.9} \quad (5-2)$$

$$= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_{wg}}{T_0} \right) \left(1 + \frac{-1}{2} M^2 \right) + \frac{1}{2} \right]^{-0.68} \left[1 + \frac{-1}{2} M^2 \right]^{-0.12} \quad (5-3)$$

$$= (46.6 \times 10^{-10}) * M^{0.5} (T)^{0.6} \quad (5-4)$$

(2)での熱伝導式は式(5-5)に示す. λ は冷却溝材料主成分の熱伝導率である.

$$q_2 = \frac{\lambda}{t} (T_{wg} - T_{wc}) \quad (5-5)$$

(3)における熱伝達式は式(5-6)に示す. ここで, h_c は冷却材の熱伝達係数であり, 物性値ソフト²²⁾を利用し, 式(5-7)より求めた.

$$q_3 = h_c (T_{wc} - T_{co}) \quad (5-6)$$

$$h_c = \frac{0.029}{Pr^{2/3}} \frac{C_p^{0.2}}{d^{0.2}} \left(\frac{G^{0.8}}{T_{wc}} \right) \left(\frac{T_{co}}{T_{wc}} \right)^{0.55} \quad (5-7)$$

以上の熱伝達係数をまとめ、全体熱流速（以下総括熱流速）を式(5-8)に示す.

$$q = \frac{(T_{aw} - T_{co})}{\frac{1}{h_{gc}} + \frac{t}{k} + \frac{1}{h_c}} \quad (5-8)$$

式(5-8)を用いて図 5-3 に例を示す任意点 1 の総括熱流速を求めた. その後, 任意点 1 の総括熱流速を用いて任意点 2 の冷却材温度を式(5-9)より求めた. A は任意点 1 と任意点 2 間の冷却溝底面積（伝熱面積）であり, 図 5-4 に示すように台形と仮定し計算を実施した. 図中 b は各任意点における再生冷却溝の幅である.

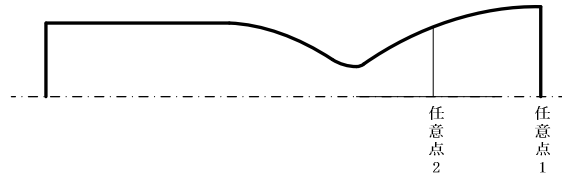


図5-3 任意点の例

$$T_{co2} = T_{co} + \frac{Aq}{mC_p} \quad (5-9)$$

任意点 2 の冷却材温度を求めた後, 任意点 1 と同様の手順で任意点 2 の総括熱流速を求め, 任意点 3 の計算に移行する. この計算過程を冷却溝出口まで実施し, 冷却材出口温度, 総吸熱量を評価した.

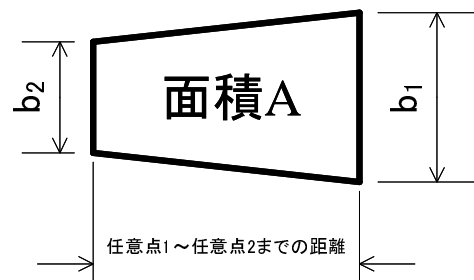


図5-4 伝熱面積の仮定

5-3 再生冷却溝設計手法

再生冷却溝の幅, 燃焼器内壁から再生冷却溝までの肉厚は溝底面に生じるモーメントや曲げ応力を考慮し, 決定する必要がある.

冷却溝底面に作用するモーメントは図 5-5 に示すモデルを想定し, 冷却材圧力による冷却溝底面全体への等分布荷重が負荷すると仮定して式(5-10)より計算した. なお, 冷却材圧力は過去のロケットエンジン再生冷却溝での圧力損失を参考に設定した.

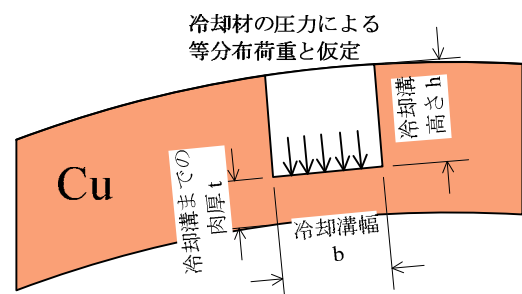


図5-5 再生冷却溝底面に作用するモーメントイメージ

$$M = -\frac{F}{12}(6x^2 - 6bx + b^2) \quad (5-10)$$

曲げ応力は式(5-11)に示す一般的な曲げ応力²³⁾と式(5-12)に示す過去のロケットエンジン経験式より計算し、両式を満たす再生冷却溝形状を求めた。

$$= -\frac{Mh}{2I_z} \times \text{安全率}$$

$$I_z = \frac{h^3}{12} \quad (5-11)$$

$$= -\frac{pl}{2} \left(\frac{b}{0.9t} \right)^2 \quad (5-12)$$

また、再生冷却溝形状は加工上の経験則として以下の制約を設けた。

- (a)冷却溝幅は加工上 1[mm]を最低値とする。
- (b)冷却溝高さは幅の 3 倍を上限とする。これ以上の場合、加工が困難となる。

5-4 再生冷却溝設計結果

表 5-1 に再生冷却溝設計結果を示す。本研究では再生冷却性能推算のため、冷却材圧力、燃焼ガス側壁面温度 T_{wg} 、冷却材側壁面温度 T_{wc} は以下に示す仮定により設定した。

- (a)冷却材圧力：冷却材圧力は燃焼ガス圧力 $P_c=7[\text{MPaA}]$ より推進剤噴射器～再生冷却出口間で 30% P_c 、再生冷却溝区間で 50% P_c の圧力損失が生じると仮定し設定した。
- (b)燃焼ガス側壁面温度：冷却溝入口で冷却材が最小温度(LNG の場合 220[K]、BE の場合 288[K])、伝熱量が最大となるスロート部で最大温度として燃焼器材料である銅の利用上限として定めた 700[K]と仮定し、各部の温度は燃焼器半径に比例し変化させた。
- (c)冷却材側壁面温度：伝熱量が最大となるスロート部での最大温度を 500[K]と仮定し、燃焼ガス側壁面温度と同様に变化させた。

表 5-1 再生冷却溝設計結果
(a)LNG

場所	名称	冷却材 圧力	冷却溝 幅b	冷却溝ま での肉厚t	冷却溝 高さh	燃焼ガス側壁 面温度 Twg	冷却剤側壁 面温度 Twc
		[MPa]	[mm]	[mm]	[mm]	[K]	[K]
ノズル	冷却溝入口 ($\epsilon=10$)	12.6	4.0	2.0	12.0	220.00	220.00
	$\epsilon=9$	12.51	3.8	1.9	11.4	256.02	241.01
	$\epsilon=8$	12.41	3.6	1.9	10.8	294.11	263.23
	$\epsilon=7$	12.31	3.4	1.8	10.2	334.66	286.89
	$\epsilon=6$	12.20	3.2	1.7	9.5	378.23	312.30
	$\epsilon=5$	12.08	2.9	1.7	8.8	425.61	339.94
	$\epsilon=4$	11.94	2.7	1.6	8.0	478.01	370.51
	$\epsilon=3$	11.79	2.3	1.5	7.0	537.49	405.20
	$\epsilon=2$	11.61	2.0	1.4	5.9	608.05	446.36
スロート部		11.35	1.5	1.2	4.5	700.00	500.00
燃焼室 (縮小部)	$\epsilon c=2$	11.14	2.0	1.4	5.9	608.05	446.36
	$\epsilon c=3$	11.00	2.3	1.5	7.0	537.49	405.20
	$\epsilon c=4$	10.89	2.7	1.6	8.0	478.01	370.51
	$\epsilon c=5$	10.79	2.9	1.7	8.8	425.61	339.94
燃焼室 (円筒部)	$\epsilon c=6$	10.71	3.2	1.7	9.5	378.23	312.30
	任意点	9.85	3.2	1.7	9.5	378.23	312.30
	冷却溝出口	9.1	3.2	1.7	9.5	378.23	312.30

(b)BE

場所	名称	冷却材 圧力	冷却溝 幅b	冷却溝ま での肉厚t	冷却溝 高さh	燃焼ガス側壁 面温度 Twg	冷却剤側壁 面温度 Twc
		[MPa]	[mm]	[mm]	[mm]	[K]	[K]
ノズル	冷却溝入り口 ($\epsilon=10$)	12.6	4.0	2.2	12.0	288.00	288.00
	$\epsilon=9$	12.52	3.8	2.1	11.4	318.92	303.91
	$\epsilon=8$	12.44	3.6	2.0	10.8	351.61	320.73
	$\epsilon=7$	12.35	3.4	2.0	10.2	386.42	338.64
	$\epsilon=6$	12.25	3.2	1.9	9.5	423.81	357.89
	$\epsilon=5$	12.15	2.9	1.8	8.8	464.48	378.81
	$\epsilon=4$	12.04	2.7	1.7	8.0	509.46	401.96
	$\epsilon=3$	11.91	2.3	1.5	7.0	560.52	428.23
	$\epsilon=2$	11.75	2.0	1.4	5.9	621.08	459.39
	$\epsilon=1.5$	11.66	1.8	1.3	5.3	657.18	477.96
スロート部		11.55	1.5	1.2	4.5	700.00	500.00
燃焼室 (縮小部)	$\epsilon c=2$	11.40	2.0	1.4	5.9	682.69	486.22
	$\epsilon c=3$	11.28	2.3	1.5	7.0	669.42	475.64
	$\epsilon c=4$	11.18	2.7	1.7	8.0	658.22	466.72
	$\epsilon c=5$	11.09	2.9	1.8	8.8	648.36	458.86
燃焼室 (円筒部)	$\epsilon c=6$	11.02	3.2	1.9	9.5	639.44	451.76
	任意点	10.62	3.2	1.9	9.5	594.65	416.08
	任意点1	10.12	3.2	1.9	9.5	538.84	371.62
	冷却溝出口	9.1	3.2	1.9	9.5	423.81	280.00

5-5 再生冷却性能推算結果

再生冷却性能推算結果を表 5-2 に示す。同表より、LNG の温度上昇は約 132[K]、BE の温度上昇は約 91[K]であった。この結果より、温度上昇は LNG、BE 共に熱分解開始温度未満であり、コーキングの影響しない範囲で利用可能である。ただし、LNG では銅系合金表面への Cu_2S の生成が確認された常温付近、BE では硫黄の付着が確認された 500[K]に近い温度まで上昇するため、サルファアタック抑制手法である金メッキの適用は必要である。

また、各計算位置での熱流束は図 5-6 に示すようにスロートを頂点とした山型となる。この傾向は参考文献 24 に示される CH_4/LOX 燃焼試験の傾向と同様であるが、熱流束の値は何れの位置でも低い値を示していた。熱流束の差異の原因として、本研究では冷却溝底面に対する 1 次元伝熱推算しか実施しておらず、3 次元での伝熱問題となる再生冷却を十分にモデル化できていないためと推測される。

以上の結果より、LNG、BE を冷却材とした場合の 1 次元推算において、再生冷却性能を予測し、コーキングの影響しない範囲での設計指針を示した。ただし、予測された熱流束は過去に実施された CH_4/LOX 燃焼試験での熱流束と比較し小さく、より正確な予測のために伝熱モデルの改良が必要といえる。また、LNG、BE の再生冷却性能は過去に解明されておらず、再生冷却式エンジン設計に際しては再生冷却性能を実験的に解明する必要があると言える。

表 5-2 冷却性能推算結果（冷却溝 1 本当たり）

(a)LNG

場所	名称	温度	ノズル出口 からの距離	燃焼ガス側 熱伝達率	冷却剤側 熱伝達率	総括熱流速	伝熱面積	温度上昇
		[K]	[mm]	[W/m ² K]	[W/m ² K]	[W/m ²]	[m ²]	[K]
ノズル	冷却溝入口(ε=10)	110.00	0.00	1834.19	1894.52	659328.81	3.90E-05	
	ε=9	111.50	9.99	2169.34	1989.05	745891.36	3.92E-05	1.50
	ε=8	113.20	20.55	2547.41	2125.51	847346.76	3.95E-05	3.20
	ε=7	115.13	31.80	3057.64	2306.13	979518.65	3.97E-05	5.13
	ε=6	117.38	43.88	3769.65	2549.63	1156982.23	4.01E-05	7.38
	ε=5	120.06	57.02	4808.67	2307.67	1215730.21	4.06E-05	10.06
	ε=4	122.89	71.55	6424.94	3372.65	1771374.73	4.13E-05	12.89
	ε=3	127.07	88.04	9202.66	4162.34	2376998.30	4.23E-05	17.07
	ε=2	132.79	107.61	14904.02	5615.86	3554569.00	5.00E-05	22.79
スロート部		142.80	136.36	33411.55	9341.20	7204577.02	4.02E-05	32.80
燃焼室 (縮小部)	εc=2	158.78	159.50	18903.85	6668.16	5097711.20	3.14E-05	48.78
	εc=3	167.19	174.00	13305.73	5423.98	3997516.18	3.00E-05	57.19
	εc=4	173.29	186.00	10380.07	4709.93	3363502.85	3.07E-05	63.29
	εc=5	178.38	197.00	8569.25	4256.03	2951952.05	2.87E-05	68.38
燃焼室 (円筒部)	εc=6	182.43	206.41	7416.71	3942.05	2671103.10	2.97E-04	72.43
	任意点	219.18	300.00	7332.54	5151.86	3099906.32	2.58E-04	109.18
	冷却溝出口	242.08	381.30					132.08

(b)BE

場所	名称	温度	ノズル出口 からの距離	燃焼ガス側 熱伝達率	冷却剤側 熱伝達率	総括熱流速	伝熱面積	温度上昇
		[K]	[mm]	[W/m ² K]	[W/m ² K]	[W/m ²]	[m ²]	[K]
ノズル	冷却溝入口部(ε=10)	288.00	0.000	4829.87	774.46	1432593.815	3.13E-05	
	ε=9	289.11	8.010	42067.83	830.78	1773027.913	3.14E-05	1.11
	ε=8	290.48	16.478	46518.94	902.57	1957123.437	3.16E-05	2.48
	ε=7	292.00	25.495	52511.06	993.89	2193600.225	3.19E-05	4.00
	ε=6	293.69	35.182	60223.51	1113.56	2507054.337	3.22E-05	5.69
	ε=5	295.64	45.716	70892.33	1276.85	2941759.172	3.25E-05	7.64
	ε=4	297.92	57.368	85760.85	1512.20	3244485.665	3.31E-05	9.92
	ε=3	300.46	70.594	112510.27	1879.72	4617249.583	3.39E-05	12.46
	ε=2	304.11	86.281	163149.10	2559.27	6625512.376	1.75E-05	16.11
	ε=1.5	306.77	95.633	213023.39	3183.95	8584078.865	2.23E-05	18.77
スロート部		311.12	109.338	314913.33	4338.22	12833587.42	3.23E-05	23.12
燃焼室 (縮小部)	εc=2	320.34	127.887	172089.32	2941.98	9093718.559	2.50E-05	32.34
	εc=3	325.20	139.436	119864.67	2299.92	7116119.917	2.44E-05	37.20
	εc=4	328.84	149.173	92724.19	1925.89	5954020.536	2.40E-05	40.84
	εc=5	331.80	157.751	75987.66	1676.74	5177805.044	2.37E-05	43.80
燃焼室 (円筒部)	εc=6	334.31	165.506	64587.78	1496.99	4617229.868	1.10E-04	46.31
	任意点	344.59	200.0	56774.20	1719.79	3587741.584	1.59E-04	56.59
	任意点1	355.76	250.0	57531.52	2015.16	4157564.986	2.95E-04	67.76
	冷却溝出口	378.97	342.9					90.97

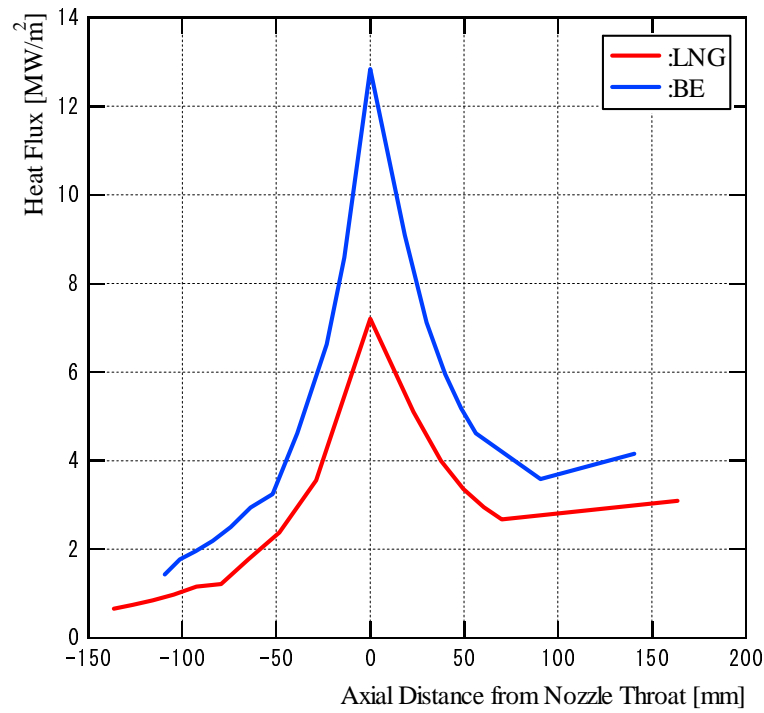


図 5-6 熱流束（冷却性能推算結果）

5-6 高性能化の検討

前節において予測された冷却材の温度上昇は本研究成果から得られたコーキング，サルファアタックが影響しない温度よりも低温である．高性能化の検討では，冷却材を本研究成果から得られたコーキング，サルファアタックが影響しない冷却材最大温度まで再生冷却に利用した場合の燃焼ガス圧力の上昇を予測した．

5-6-1 予測手法

燃焼ガス圧力の上昇予測手法は式(5-2)で示す燃焼ガス熱伝達率を求める Bartz の式を利用した．式(5-2)の式を燃焼ガス圧力に対し整理すると，式(5-13)となる．

$$Pc_{ns} = \left\{ \frac{h_{gc}}{\left[\frac{0.026 \left(\frac{0.2}{P_r} C_p \right) \left(\frac{Dt}{R} \right)^{0.1} \left[\frac{A_t}{A} \right]^{0.9}} \right]} \right\}^{\frac{1}{0.8}} \times \frac{c^*}{g} \quad (5-13)$$

ここで、本検討では燃焼ガス圧力以外を一定とし、熱伝達係数と燃焼ガス圧力が比例関係として仮定した。また、熱伝達係数の増大は燃焼ガスから冷却材への伝熱量が冷却材吸熱量と等しいとし、冷却材吸熱量の増大と比例関係であると仮定した。冷却材吸熱量の増大は前節で述べた燃焼ガス圧力 7[MPaA]における温度上昇と冷却材最大温度の比より求めた。

以上の仮定の下、燃焼ガス圧力の上昇は式(5-14)で求められる。式中の添え字 1 は燃焼ガス圧力 7[MPaA]、2 は燃焼ガス圧力上昇予測より得られる値である。

$$Pc_{ns2} = Pc_{ns1} \times \left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \right)^{\frac{1}{0.8}} \quad (5-14)$$

5-6-2 予測結果

表 5-3 に燃焼ガス圧力の上昇予測結果を示す。同表より、冷却材最大温度における燃焼ガス圧力は LNG では約 36[MPaA]、BE では約 26[MPaA]と予測した。これにより、冷却材を最大温度まで利用することで燃焼ガス圧力を上昇させ、推力の向上並びにエンジンの小型化が図れることが予測できた。

表 5-3 燃焼ガス圧力の上昇予測

項目	燃焼ガス圧力7[MPaA]		燃焼ガス圧力上昇予測		備考
	LNG	BE	LNG	BE	
冷却材初期温度[K]	110	288	110	288	
冷却材最終温度[K]	242	379	600	550	
温度上昇[-]	132	91	490	262	
温度上昇の比[-]	1.0	1.0	3.7	2.9	燃焼ガス圧力7[MPaA]の温度上昇を基準 この比が吸熱量の比と同等と仮定し、計算
燃焼ガス圧力[MPaA]	7	7	36.0	26.3	温度上昇の比より、燃焼ガス圧力の上昇を予測

5-7 再使用化の検討

高性能化検討により得られた燃焼ガス圧力にてエンジンを燃焼させた場合、再生冷却溝にかかる負荷は大きくなる。本節では、高性能化検討で得られた燃焼ガス圧力で運転した場合の熱疲労計算を実施し、破断繰返し数を検討した。

5-7-1 検討手法

破断繰返し数は熱疲労損傷とクリープ損傷から求める寿命検討を利用し求めた。寿命 Φ (限界損傷量) は式(5-15)で表され、1 を超えると破断する。そのため、本検討では寿命が 1 となる場合の破断繰返し数を求め、再使用化を検討した。

$$\Phi = S(\Phi_f + \Phi_c) \leq 1 \quad (5-15)$$

式中 S は安全率であり、本検討ではロケットの熱疲労で一般的に用いられる 4 とした。 Φ_f 、 Φ_c はそれぞれ、熱疲労損傷、クリープ損傷である。

熱疲労損傷 Φ_f は使用回数 N と破断繰返し数 N_f を利用し式(5-16)より求められる。

$$\Phi_f = \frac{N}{N_f} \quad (5-16)$$

ここで、 N_f は図 5-7 に示す全ひずみ範囲と破断繰返し数の関係から読み取った。また、全ひずみ範囲 ϵ_c は式(5-16)より求められる。式中 β は修正係数 (本検討では 1.2 を採用)、 ϵ_t は塑性ひずみ、 ϵ_i は燃焼前塑性ひずみ、 ϵ_s は定常燃焼中塑性ひずみ、 T_{os} は燃焼中の冷却材側壁温度、 T_{is} は燃焼中の燃焼ガス側壁温度、 T_{oi} は燃焼前の冷却材側壁温度、 T_{ii} は燃焼前の燃焼ガス側壁温度である。

$$\epsilon_c = 2 \quad \epsilon_t$$

$$\epsilon_t = \epsilon_s - \epsilon_i$$

$$\epsilon_s = (T_{os} - 288) - (T_{is} - 288)$$

$$\epsilon_i = (T_{oi} - 288) - (T_{ii} - 288) \quad (5-17)$$

クリープ損傷 Φ_c は全燃焼時間 T とクリープ破断時間 T_r の関係から式(5-18)により求められる。

$$\Phi_c = \frac{T}{T_r} \quad (5-18)$$

ここで, T_r は燃焼ガス圧力と冷却材の圧力差 ΔP から再生冷却溝に生じる最大応力 σ_{\max} を利用し, 図 5-8 に示す応力とクリープ破断時間の関係より求めた. ここで応力は式(5-19)により求められる. 式中 a は再生冷却溝幅, t は再生冷却溝までの肉厚であり, 本検討ではスロート部の値を利用した.

$$\sigma_{\max} = \frac{\Delta P}{2} \left(\frac{a}{0.9t} \right)^2 \quad (5-19)$$

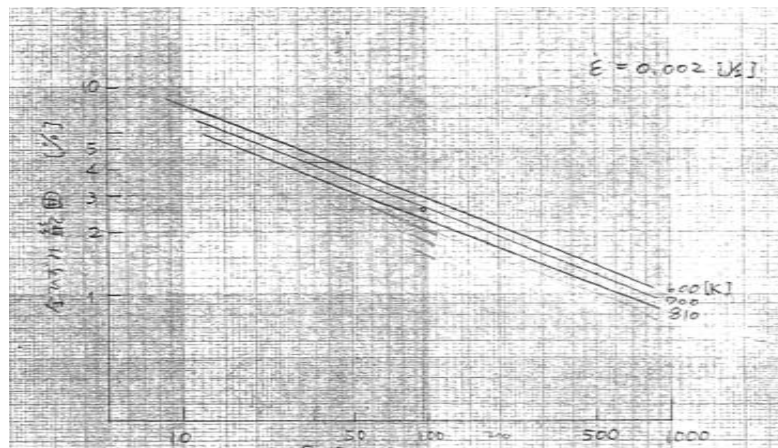


図 5-7 N_f 特性

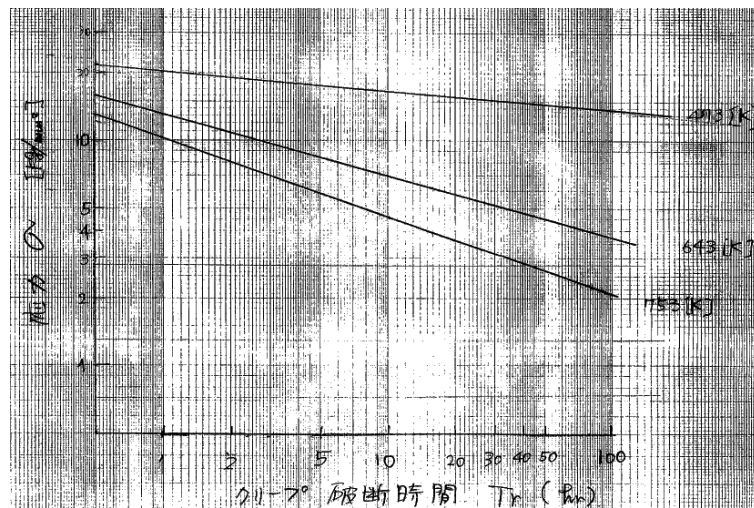


図 5-8 T_r 特性

5-7-2 検討結果

表 5-4 に再使用化検討結果を示す。同表より，LNG の燃焼可能回数は 94 回，BE の燃焼可能回数は 142 回であった。この結果より，冷却材最大温度でエンジンを燃焼させた場合にも約 100 回程度の燃焼に耐えうることがわかり，再使用化できる可能性を示した。

表 5-4 再使用化検討結果
(a)LNG

種別	項目名	記号	単位	値	備考
熱疲労損傷	燃焼前冷却材側温度	T_{oi}	K	110	
	燃焼前燃焼ガス側温度	T_{ii}	K	110	
	燃焼中冷却材側温度	T_{os}	K	600	
	燃焼中燃焼ガス側温度	T_{is}	K	750	
	燃焼室材料の熱膨張率	α_c	1/K	1.70E-05	銅の線膨張係数を入力
	修正係数	β	-	1.2	
	燃焼前塑性ひずみ	ϵ_i	%	0	
	定常燃焼中塑性ひずみ	ϵ_s	%	-0.255	
	塑性ひずみ	ϵ_t	%	-0.255	
	全ひずみ範囲	ϵ_c	%	-0.612	
	破損繰り返し数	N_f	-	800	図5-7より読み取り
	熱疲労損傷	ϕ_f	-	0.118	
クリープ損傷	燃焼ガス圧力	P_c	MPaA	36.00	高性能化の検討で予測された燃焼ガス圧力
	再生冷却溝冷却材圧力	P_{cool}	MPaA	50.4	スロート部の冷却溝では1.4 P_c と仮定
	再生冷却溝幅	a	m	0.002	スロート部冷却溝形状
	再生冷却溝金属の厚み	t	m	0.0012	スロート部冷却溝形状
	1回当たりの燃焼時間	T_l	sec	5	
	圧力差	ΔP	MPaA	14.40	
	最大応力	σ_{max}	MPaA	13.89	
	全燃焼時間	T	sec	474	
	クリープ破断時間	T_r	sec	3600	図5-8より読み取り
	クリープ損傷	ϕ_c	-	0.132	
寿命	安全率	s	-	4	
	燃焼回数	N	-	94	寿命（限界損傷量）が1となる値

(b)BE

種別	項目名	記号	単位	値	備考
熱疲労損傷	燃焼前冷却材側温度	T_{oi}	K	288	
	燃焼前燃焼ガス側温度	T_{ii}	K	288	
	燃焼中冷却材側温度	T_{os}	K	550	
	燃焼中燃焼ガス側温度	T_{is}	K	750	
	燃焼室材料の熱膨張率	α_c	1/K	1.70E-05	銅の線膨張係数を入力
	修正係数	β	-	1.2	
	燃焼前塑性ひずみ	ε_i	%	0	
	定常燃焼中塑性ひずみ	ε_s	%	-0.340	
	塑性ひずみ	ε_t	%	-0.340	
	全ひずみ範囲	ε_c	%	-0.816	
	破損繰り返し数	N_f	-	800	図5-7より読み取り
	熱疲労損傷	φ_f	-	0.177	
クリープ損傷	燃焼ガス圧力	P_c	MPaA	26.30	高性能化の検討で予測された燃焼ガス圧力
	再生冷却溝冷却材圧力	P_{cool}	MPaA	36.82	スロート部の冷却溝では1.4 P_c と仮定
	再生冷却溝幅	a	m	0.002	スロート部冷却溝形状
	再生冷却溝金属の厚み	t	m	0.0012	スロート部冷却溝形状
	1回当たりの燃焼時間	T_1	sec	5	
	圧力差	ΔP	MPaA	10.52	
	最大応力	σ_{max}	MPaA	10.15	
	全燃焼時間	T	sec	708	
	クリープ破断時間	Tr	sec	9720	図5-8より読み取り
	クリープ損傷	φ_c	-	0.073	
寿命	安全率	s	-	4	
	燃焼回数	N	-	142	寿命（限界損傷量）が1となる値

第6章 研究成果の適用

近年、温室効果ガスによる地球温暖化の問題は生態系の変化や海面上昇による海岸線の浸食等の気温上昇に伴う諸問題を引き起こし、将来人類や環境へ悪影響を及ぼすことが危惧されている。この問題の主な原因として、環境中で寿命の長い二酸化炭素（ CO_2 ）や CH_4 の影響が最も重要と考えられている。特に CO_2 は単位体積当たりの温室効果が CH_4 やフロンと比較して小さいものの、排出量が莫大であるため地球温暖化の最大の原因とされている。

日本では、国内で排出される温室効果ガスのうち、エネルギー起源の CO_2 が約90%を占める。このため、エネルギー分野では環境負荷の低いエネルギーの利用促進が求められており、様々なパワープラントにおいてLNGやBEの利用が進められている。また、航空業界においても環境負荷の低減が求められ、 CO_2 総排出量の増大に寄与しないバイオマスエネルギーの研究が進められている。

本研究では、クリーン推進剤であるLNG及びBEを用いてコーキングやサルファアタックが再生冷却に与える影響を解明した。本研究の成果はロケットエンジンだけでなく、再生冷却を行う機械に共通する知見であり、航空用エンジンやパワープラントに適用することが可能である。

本章では、本研究成果の適用例としてロケットエンジン、航空用エンジン、パワープラントへ適用する例を示す。

6-1 ロケットエンジンへの適用

ロケットエンジンへの適用例として、LNGでは10ton級LNGロケットエンジンへの適用がある。10ton級LNGロケットエンジンは本研究の中で共同研究を行った(株)IHIにて開発されたエンジンであり、LNGによる再生冷却が行われている。本研究成果は再生冷却において、冷却材であるLNGの利用最大温度の設計基準として適用されている。このエンジンは2010年に燃焼試験が実施されており（図6-1参照）、LNGを燃料とした再生冷却エンジンシステムの実証に成功している²⁵⁾。

BEでは、本学航空宇宙機システム研究センターにおいて研究中であるクリーンロケットエンジンの再生冷却の設計基準として適用し、今後冷却性能の実証を行う予定である。



図6-1 LNG/LOXエンジン
燃焼試験の様子
((株)IHI提供)

6-2 航空用エンジンへの適用

航空用エンジンへの適用例として、超音速・極超音速用空気吸い込み式エンジンがある。超音速・極超音速用空気吸い込み式エンジンにはラムジェット、スクラムジェット、エターボラム、複合サイクルエンジン等が挙げられ、完全再使用型宇宙輸送システムの第一段エンジンや超音速旅客機の実現に向けた研究が進められている。

超音速・極超音速用空気吸い込み式エンジンに共通する課題として、エンジンに生じる熱負荷がある。特に高速用エンジンでは、入口全温の高温化や大推力を得るために高温の燃焼ガスを発生させている。この冷却方法として、熱流束が比較的高く、再使用が可能である再生冷却の適用が重要視されている。そこで、本研究成果を適用し、冷却材の利用最大温度の基準を定めることで再使用性や信頼性を維持した上で高温まで冷却材を利用することができ、冷却性能の向上が見込まれる。

6-3 パワープラントへの適用

パワープラントへの適用例として、コジェネレーションへの適用が考えられる。コジェネレーションとは発電時に生じた排熱を熱エネルギーとして利用する方式であり、火力発電等ではエネルギーの高効率化が図れる。この方式は高い発電効率が得られ、CO₂排出量の削減に効果があるため地球温暖化対策としても期待されている。

従来の排熱利用では、排熱を利用した蒸気タービンでの発電や温水製造に利用されており、総合で約 80%の高いエネルギー効率を得ている。しかし、投入する燃料を利用した再生冷却は行われていない。そこで本研究の成果を利用し、コジェネレーションに再生冷却を適用することでエネルギー効率が更に向上する可能性がある。また本研究の成果を利用することで、LNG を利用したガスコジェネレーションや石油コジェネレーションにおける腐食対策や燃焼時煤の対策ができ、設備でのリスク低減が図れる。

第7章 結論

本研究はクリーン推進剤である LNG 及び BE を冷却材として用いた場合の化学的挙動であるコーキングやサルファアタックが再生冷却に与える影響の解明を目的とし、両現象を実験的に解明した。更に両現象の抑制手法の提案、実証を行った。また、冷却材の利用最大温度から燃焼ガス圧力の上昇を予測し、再使用性を維持した上での高性能化について検討した。

本研究の結果、再生冷却溝表面におけるコーキングやサルファアタックは再生冷却性能の低下、燃焼ガス圧力の低下、推進剤噴射器流路の閉塞、許容熱応力の低下に繋がり、再使用性や信頼性を低下させる原因となることが明らかとなった。更に両現象の抑制手法として、コーキングを促進させる金属の触媒効果を抑制するグラファイトコーティングや再生冷却溝金属へのサルファアタックを抑制する金メッキの効果を実証した。

本研究成果より、コーキングの影響を受けない冷却材最大温度は LNG では約 600[K]、BE では約 550[K]であった。また、サルファアタックは 400[K]でも発生するため、再生冷却溝へ金メッキを施すことが必要である。また、冷却材最大温度での燃焼ガス圧力の上昇を予測した結果、LNG/LOX 1ton 級エンジンでは約 36[MPaA]、BE/LOX 600kg 級エンジンでは約 26[MPaA]まで燃焼ガス圧力を上昇できた。この燃焼ガス圧力でエンジンを燃焼させた場合、破断までの燃焼回数は安全率を 4 として 90 回以上確保されていた。以上の結果より、燃焼ガス圧力の上昇により再使用性や信頼性を維持した上での高性能化が見込めた。

本研究成果は LNG や BE を燃料としたロケットエンジンシステムの実証に向けた研究に利用され、再生冷却の設計基準として適用されている。また、航空用エンジンや様々なパワープラントにおいてクリーンエネルギー化が進められており、本研究の成果は航空用エンジンや様々なパワープラントの再生冷却に適用することが可能である。

APPENDIX

A LNG 及び BE の熱分解吸熱反応燃料として利用検討

熱分解吸熱反応燃料（Endothermic Fuel: EF）とは、冷却材の熱分解反応時の吸熱量を再生冷却に利用する炭化水素系燃料であり、極超音速機の再生冷却への適用が期待されている²⁶⁾。ここでは EF として LNG や BE の利用を検討するため、本研究で解明した熱分解反応機構における熱収支を求めた。

表 A-1 に考察した熱分解反応機構における自由エネルギーと生成エンタルピーを示す。表中自由エネルギーは反応の起こりやすさ、生成エンタルピーは反応での熱収支を示している。同表より、本研究で考察した熱分解反応機構での自由エネルギーはほとんどが正の値を示し、反応しにくい。また、生成エンタルピーはほとんどが正の値を示す発熱反応であり、一部吸熱反応を示す場合も吸熱量は小さい。

以上の結果より、考察された反応は自然には起こりにくい反応であり、金属触媒や温度の影響が高いことが伺える。また、反応は発熱又は微量な吸熱反応である。そのため完全に熱分解が進行した場合には熱分解に伴う吸熱は小さい。しかし、実機エンジンの再生冷却溝は流動環境であり、冷却材の滞在時間が短く熱分解反応は完全に進行しない可能性がある。従って、今後流動環境において熱伝達特性取得実験を実施し、熱分解反応の有無による冷却性能の変化の有無を評価する必要がある。

表 A-1 熱分解反応での自由エネルギーと生成エンタルピー²⁷⁾

燃料	熱分解前成分		熱分解反応後成分							自由エネルギー	生成エンタルピー	反応形態
										$\Delta G_o[\text{kJ/mol}]$	$\Delta h_o[\text{kJ/mol}]$	
LNG	CH ₄	→	2H ₂	+	C					50.72	74.81	発熱
	C ₃ H ₈	→	C ₂ H ₆	+	H ₂	+	C			13.94	123.1	発熱
	C ₃ H ₈	→	2CH ₄	+	C					-78.06	-45.73	吸熱
	C ₃ H ₈	→	4H ₂	+	3C					50.72	74.81	発熱
	C ₃ H ₈	→	CH ₄	+	2H ₂	+	2C			-3.96	132.97	発熱
BE	C ₂ H ₅ OH	→	CH ₃ CHO	+	H ₂					35.19	43.1	発熱
	2CO		O ₂		C					274.32	221.06	発熱
	2C ₂ H ₅ OH	→	2C ₂ H ₆	+	O ₂					271.34	300.84	発熱
	2C ₂ H ₅ OH	→	CH ₄	+	C ₃ H ₈	+	O ₂			262.88	291.5	発熱
	2C ₂ H ₅ OH	→	2H ₂	+	2CH ₄	+	O ₂	+	2C	235.54	320.58	発熱
	2CH ₃ CHO		C ₃ H ₈	+	O ₂	+	C			243.22	88.11	発熱
	2CH ₃ CHO		C ₂ H ₆	+	O ₂	+	H ₂	+	2C	905.04	1016	発熱

B LNG/LOX, BE/LOX ロケットエンジン燃焼器の検討

B-1 設計指針

B-1-1 設計思想・要求項目

LNG/LOX, BE/LOX ロケットエンジン（以下クリーンエンジン）はエンジンシステムの実証及びエンジン長寿命化研究を目的とし、設計思想として下記項目を挙げた。また、高速走行軌道装置推進器としての運用は図 B-1 に示した概要を想定しており、エンジン諸元に対し以下の要求項目がある。なお、LNG 及び BE の特性による制約も合わせて示す。

・設計思想

- ① 解明した燃焼特性、冷却特性等の基礎特性を反映し、理論性能予測や冷却材最大温度等の設計パラメータを決定する。
- ② 燃焼性能評価として比較的システムが簡素となる無冷却型エンジン、再生冷却性能評価として再生冷却型エンジンの 2 種を設計する。
- ③ 再生冷却型エンジンは冷却材の化学的挙動に対する抑制手法の実機における効果の実証、新規技術によるエンジン長寿命化研究を実施、無冷却型は高速走行軌道装置推進器として利用する。

・要求項目

- ① 地上推力約 600～1000[kg](1ton)
300m 高速走行軌道装置の運用における要求より決定した。フルスケールモデルでの推力約 3000～5000[kg]の要求に対しては、エンジンのクラスター化により達成する方針である。
- ② 燃焼秒時
300m 高速走行軌道装置では燃焼秒時は最大[10sec]、最小 5[sec]と想定する。フルスケールモデルでは更に長秒時燃焼となるため、フルスケールモデルでは再生冷却型にて運用する方針である。
なお、燃焼前の配管パージ、予冷、推進剤供給は地上装置（GSE: Ground support equipment）を利用して実施し、燃焼走行時に切り離す予定である。
- ③ スロットリング可能
高速走行軌道装置の走行試験では供試体及び試験の種類により推力を変更する可能性が考えられる。従って、エンジン推力をスロットリング可能とする必要がある。

・制約条件

① 再生冷却型における燃焼ガス圧力への制約

再生冷却の冷却材として LNG, BE を利用する際, 超臨界状態にて流動させる必要がある。これは, 亜臨界状態では液相から気相に変化する際の沸騰熱伝達や相変化に伴う熱伝達特性の変化により局所的な伝熱量増減の発生や, 気相と液相混合状態において気泡消失による異常振動の発生が懸念されるためである。そこで, 再生冷却型での燃焼ガス圧力は LNG では約 4.5[MPaA] 以上, BE では約 7[MPaA] 以上とする。

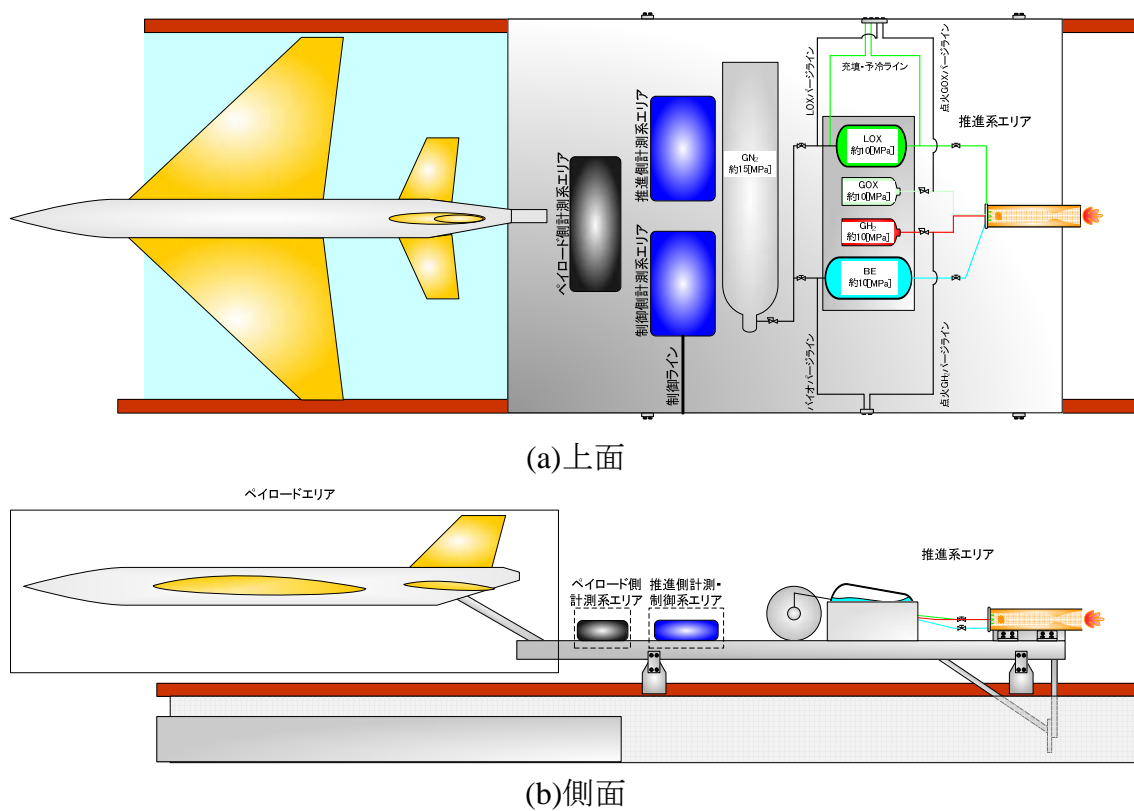


図 B-1 高速走行軌道装置搭載イメージ

B-1-2 エンジンサイクルの選定

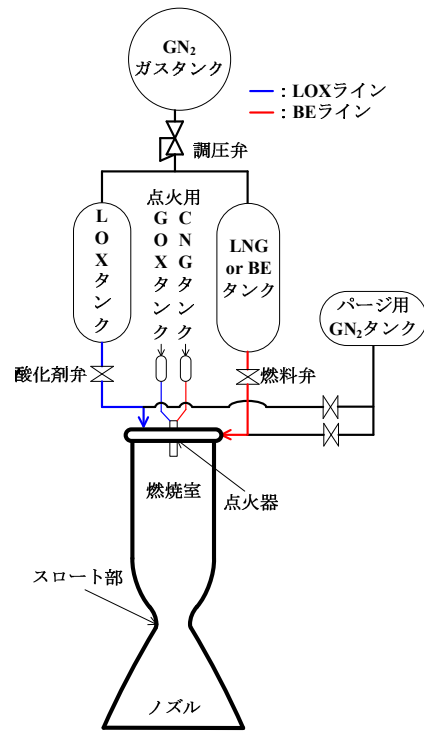
クリーンエンジンのエンジンサイクルは前節に述べた設計思想・要求項目を考慮し, 無冷却型はガス加圧式サイクル, 再生冷却型は初期型としてガス加圧式サイクル, 最終型としてガスジェネレータ式サイクルを選択した。各エンジンサイクル概念を図 B-2 に示す。各サイクルの選定理由は以下の通りである。

①ガス加圧式サイクル

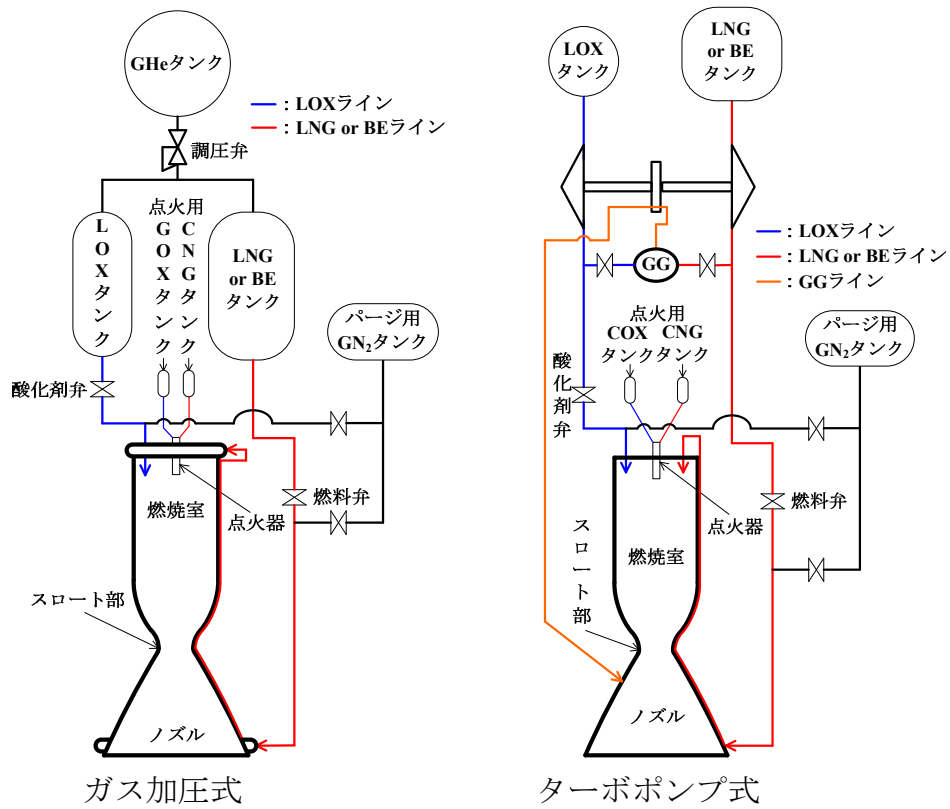
ガス加圧式はエンジン構造が単純となることで扱いやすくなる利点を有している。一方、推進剤タンクの高圧化によるタンク重量の増加、推進剤タンク加圧用 GN_2 又はヘリウムタンクの必要性によるタンク容量増大といった欠点がある。ただし、無冷却型の燃焼時間は最大で 10[sec]と短秒時であり、高速走行軌道装置推進器として運用する限り大幅な重量増加には繋がらないと推測できる。

②ガスジェネレータ式サイクル

ガスジェネレータ式サイクル等のターボポンプ式サイクルの検討は再使用型ロケットエンジン実用化において、重要な研究要素の一つである。ターボポンプ式サイクルは回転機械を利用するためエンジン構成の複雑化といった欠点があるが、推進剤タンクの低圧化によるタンク及び配管重量の低減が見込め、ターボポンプ回転数を制御することでスロットリングも比較的容易に実施できる利点を有するため、エンジン高性能化に繋がる。この中でガスジェネレータ式サイクルを選定した理由はターボポンプへの供給動力が燃焼器状態に依存しないため、ターボポンプと燃焼器を別々に検討でき、各要素研究に適するためである。特に、LNG や BE を燃料とした再使用型クリーンロケットエンジンは過去に実用化された例が無く、ガスジェネレータ式サイクルは燃焼性能や再生冷却性能の実証や基本性能評価データの蓄積に適している。



(a)無冷却式



(b)再生冷却型

図 B-2 選定エンジンサイクルの概念

B-2 設計結果

本研究ではクリーンエンジン設計として，初期型である無冷却型エンジン設計内容について記述する．以下に設計手法・内容を詳述する．

B-2-1 理論性能推算

エンジン理論性能は NASA SP-273²⁸⁾を元にした化学平衡計算ソフト TEQWORK を利用し推算した．以下に理論性能推算での検討内容を詳述する．

B-2-1-1 最適混合比 MR (O/F)

推進剤の混合比はエンジン比推力を決定するパラメータの一つであり，推進剤の組み合わせにより比推力が最大となる最適混合比が異なる．クリーンエンジンでは最適混合比を設計点として採用するため，LNG/LOX，BE/LOX の最適混合比について検討を実施した．検討時のノズル膨張比は $\varepsilon=150$ である．図 B-3 に比推力と混合比の関係を示す．同図から比推力は最適混合比を頂点とする山型の傾向を有しており，本検討結果から LNG/LOX では $MR=3.3$ ，BE/LOX では $MR=1.85$ を採用した．

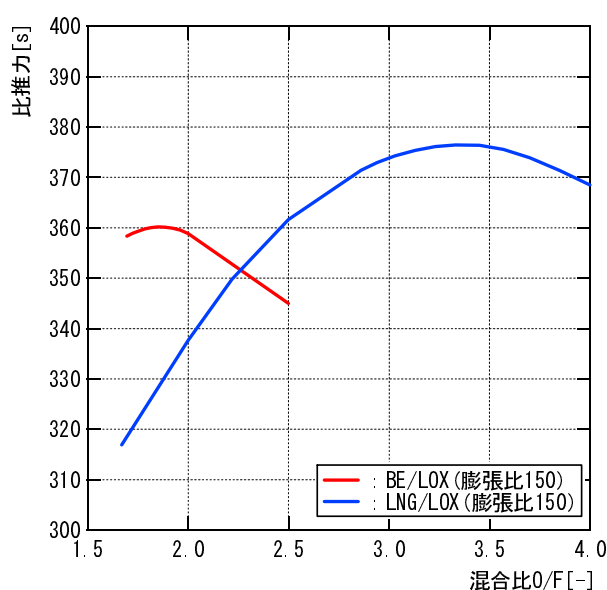


図 B-3 比推力と混合比

B-2-1-2 ノズル膨張比

ノズル膨張比はノズル内で流れの剥離が発生しないよう考慮する必要がある。ノズル膨張比の決定に際し、流れが剥離しない限界のノズル出口静圧を求めた。また、参考文献 29 に記載される危険領域手前の圧力比（ノズル出口静圧と外気圧力の比）より、許容ノズル出口静圧を求めた。これら計算結果を考慮し、剥離の生じないノズル膨張比を選定した。

流れの剥離限界は式(B-1)を用いて求めた²⁹⁾。

$$P_{wall} = 0.583 P_{amb} (P_{amb} / P_c)^{0.195} \quad (B-1)$$

ここで P_{wall} は壁面から剥離するノズル出口静圧、 P_{amb} は外気圧力、 P_c は燃焼ガス圧力である。

一方、参考文献 29 では、ノズル出口静圧と外気圧力の圧力比が 0.4 以下となると剥離の存在が危険になるという記述がある。圧力比が 0.4 となる場合の壁面静圧は式(B-2)より求められる。

$$\frac{P_{wall}}{P_{amb}} = 0.4 \quad (B-2)$$

式(B-1)並びに式(B-2)を用いて求めた流れの剥離限界及び剥離危険域となる膨張比を表 B-1 に示す。同表より、LNG 及び BE の理論ノズル膨張比は $\varepsilon=21$ となる。ただし、これら計算結果は理論値であり、実際の剥離位置とずれが生じる場合がある。そこで、本研究では過去の実機エンジン地上燃焼試験の例を参考に³⁰⁾、より安全側となるノズル膨張比 $\varepsilon=10$ を採用した。

表 B-1 剥離限界ノズル膨張比と剥離危険域ノズル膨張比

	LNG	BE
剥離限界ノズル膨張比	30	30
剥離危険域となるノズル膨張比	21	21

B-2-1-3 エンジン理論性能推算結果

エンジン理論性能推算は前述した設計思想・要求項目，前節で述べた最適混合比やノズル膨張比の検討結果を反映し，TEQWORKS を利用し実施した．表 B-2 に各推進剤の理論性能推算結果を示す．同表より，LNG/LOX 推進剤真空中比推力は $I_{sp}=304.9[s]$ ，BE/LOX 推進剤比推力 $I_{sp}=253.7[s]$ である．

表 B-2 エンジン理論性能推算結果

(a)LNG/LOX

項目	記号	単位	真空中推力1000[kg]	真空中推力600[kg]
燃焼ガス圧力	(Pc)ns	[MPaA]	7	
混合比	MR	-	3.3	
理論膨張比	ε	-	10	
特性排気速度効率	ηC^*	-	0.99	
真空中比推力	$I_{sp}[(Is)ts]$	s	304.9	
理論推力係数	C_f	-	1.639	
理論特性排気速度	c^*	[m/s]	1842.4	
真空中推進剤質量流量	W_{tc}	[kg/s]	3.280	1.968
真空中酸化剤質量流量	W_o	[kg/s]	2.517	1.510
真空中燃料質量流量	W_f	[kg/s]	0.763	0.458
ノズル出口圧力	Pe	[MPa]	0.111	
地上推力	Fa	[kg]	911.69	547.01
地上比推力	I_{sp}	[s]	277.94	

(b)BE/LOX

項目	記号	単位	真空中推力1000[kg]	真空中推力600[kg]
燃焼ガス圧力	(Pc)ns	[MPaA]	7	
混合比	MR	-	1.85	
理論膨張比	ε	-	10	
特性排気速度効率	ηC^*	-	0.869	
真空中比推力	$I_{sp}[(Is)ts]$	s	253.7	
理論推力係数	C_f	-	1.640	
理論特性排気速度	c^*	[m/s]	1746.75	
真空中推進剤質量流量	W_{tc}	[kg/s]	3.94	2.36
真空中酸化剤質量流量	W_o	[kg/s]	2.56	1.53
真空中燃料質量流量	W_f	[kg/s]	1.38	0.83
ノズル出口圧力	Pe	[MPa]	0.110	
地上推力	Fa	[kg]	911.71	547.03
地上比推力	I_{sp}	[s]	231.33	

B-2-2 燃焼器内形状計算

B-2-2-1 燃焼器形状計算手法

燃焼器内形状計算は前節で述べた理論性能推算結果を利用し実施した．理論性能推算では求められないパラメータは過去のロケットエンジン実績値，及び参考文献 21 を利用（以下仮定値）した．利用した仮定値の内容を表 B-3 に示す．

燃焼器内形状計算手法は 3 つに大別され，(a)スロート部，(b)燃焼室，(c)ノズルとなる．各部の計算手法は以下に詳述する．

表 B-3 仮定値

項目	記号	単位	数値	備考
縮小比	ε_c	-	6	
燃焼室縮小部半頂角	α_1	[rad]	0.349	20[deg.]
燃焼室縮小部曲線	R_1	[m]	R_t により変化	1.5 R_t に収まる
特性長さ	L^*	[m]	1.27	RP-1/LOXを参考
ノズル拡大半頂角	α_2	[rad]	0.262	15[deg.]
ノズル拡大部曲線	R_2	[m]	R_t により変化	0.009703RT[m]

(a)スロート部

燃焼器形状はスロート部を基準とする．そのため，スロート部は燃焼室，ノズル形状決定前に求める必要がある．

スロート断面積 A_t は式(B-3)で求められ， A_t を利用しスロート直径 D_t を式(B-4)，スロート半径 R_t を式(B-5)より求める．

$$A_t = \frac{C^* W_{tc}}{(P_c)_{ns}} \quad (B-3)$$

$$D_t = \sqrt{\frac{4}{\pi} A_t} \quad (B-4)$$

$$R_t = \frac{1}{2} D_t \quad (B-5)$$

(b)燃焼室

燃焼室の内形状は燃焼室容積 V_c を基準とする．燃焼室容積は燃焼性能に影響を及ぼし，容積過小では燃焼が十分進展しない状態で燃焼ガスが排出され燃焼効率が低下，容積過大では燃焼室重量が増加しエンジン全体性能の低下に繋がる．燃焼室容積の基準として，一般的に燃焼室特性長さ L^* が利用される． L^* は燃焼室容積をスロート面積で除した長さであり，推進剤により値が異なる．これは推進剤により燃焼を十分に進展させる必要容積が異なるためである．

しかし，LNG/LOX，BE/LOX ロケットエンジンは過去に実用化の例がなく，適正な L^* が定められていない．本設計では L^* の参考として RP-1/LOX ロケットエンジンの L^* を参考とし，適用範囲の最大値を利用した．これは RP-1/LOX の特性が既存の推進剤中で LNG/LOX，BE/LOX に近いためである．これを利用し燃焼室容積は式(B-6)より計算した．

$$V_c = A_t L^* \quad (\text{B-6})$$

続いて，燃焼室各部の容積を決定する．燃焼室は円筒部とスロートまでの縮小部に大別できる．縮小部容積は曲線部を直線と仮定し式(B-7)より求められる．式中， L_{cn} は燃焼室縮小部長さであり，式(B-8)より求められる．

$$V_{cn} = \frac{\pi}{3} L_{cn} (R_c^2 + R_t^2 + R_c R_t) \quad (\text{B-7})$$

$$L_{cn} = \frac{R_t (\sqrt{R_c^2 - R_t^2} - 1) + R_t (\sec \alpha - 1)}{\tan \alpha} \quad (\text{B-8})$$

円筒部容積は燃焼室容積と縮小部容積の差となり，式(B-9)より求められる．また，燃焼室円筒部長さ L_{cc} は燃焼室円筒部容積と円筒部断面積より式(B-10)を用いて計算した．

$$V_{cc} = V_c - V_{cn} \quad (\text{B-9})$$

$$L_{cc} = \frac{V_{cc}}{A_c} \quad (\text{B-10})$$

以上の結果より，燃焼室全体長さ L_c は式(B-11)より求められる．

$$L_c = L_{cc} + L_{cn} \quad (\text{B-11})$$

(c) ノズルスカート

本設計では膨張比 $\varepsilon=10$ と小さいため、ノズルは単純形状であるコニカルノズルを選定した。ノズル出口面積は面積膨張比とスロート断面積を利用し式(B-12)より求められた。

$$A_e = A_t \quad (\text{B-12})$$

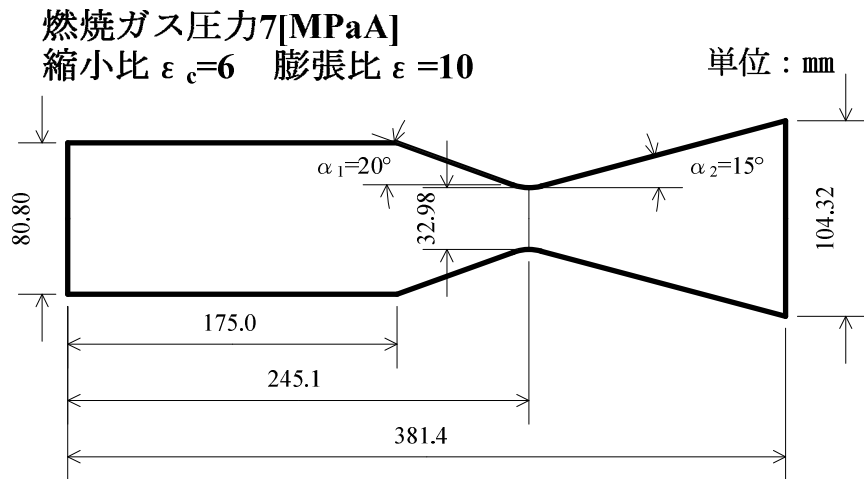
続いて、ノズル長さ L_{nconical} は式(B-13)より求められる。

$$L_{\text{nconical}} = \frac{R_t(\sqrt{\varepsilon_c} - 1) + R_1(\sec \alpha_1 - 1)}{\tan \alpha_1} \quad (\text{B-13})$$

B-2-2-2 燃焼器形状計算結果

図 B-4 に設計エンジンの燃焼器内形状を示す。同図から、LNG/LOX エンジンは BE/LOX エンジンと比較し高比推力であるため小型である。しかし、BE/LOX エンジンも全長約 343[mm]、最大径約 81[mm]と小型であり、両者とも高速走行軌道装置推進器として利用可能と考えられる。更に運用時を考慮した場合、BE/LOX エンジンは極低温流体が LOX のみであり、取扱いやすいと考えられる。

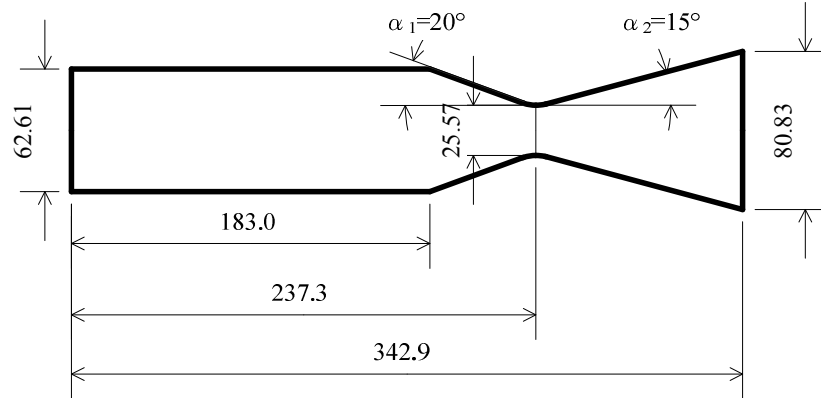
以上を考慮し、本研究は高速走行軌道装置推進器用エンジンとして、BE/LOX エンジンを採用し、設計検討を進めた。



(a) LNG/LOX 1000kg 級

燃焼ガス圧力7[MPaA]
縮小比 $\varepsilon_c=6$ 膨張比 $\varepsilon=10$

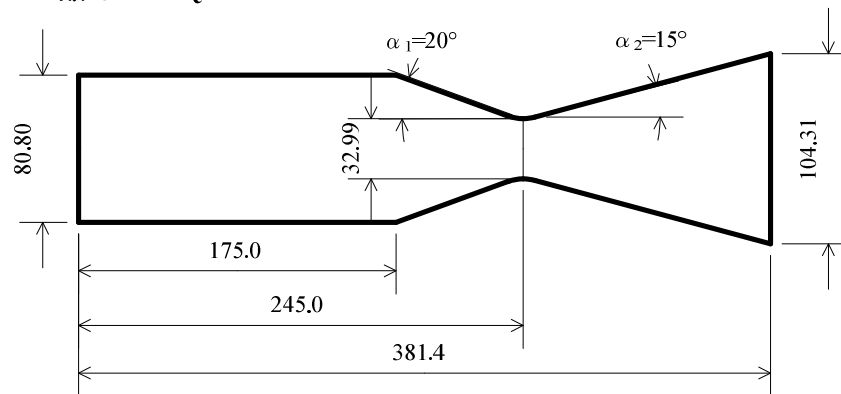
単位：mm



(b)LNG/LOX 600kg 級

燃焼ガス圧力7[MPaA]
縮小比 $\varepsilon_c=6$ 膨張比 $\varepsilon=10$

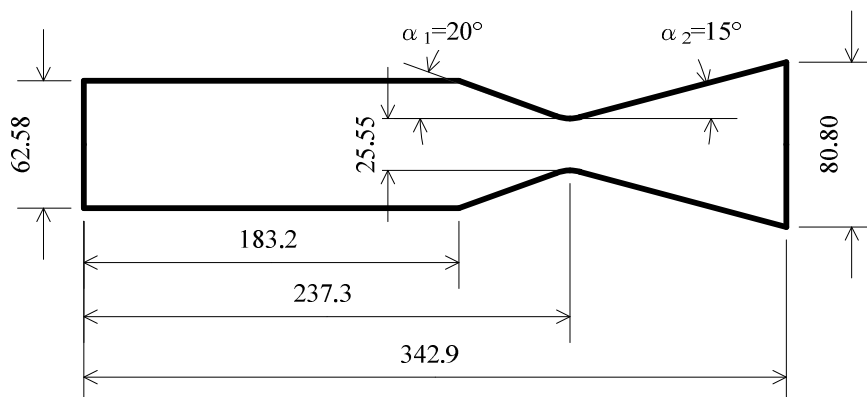
単位：mm



(c)BE/LOX 1000kg 級

燃焼ガス圧力7[MPaA]
縮小比 $\varepsilon_c=6$ 膨張比 $\varepsilon=10$

単位：mm



(d)BE/LOX 600kg 級

図 B-4 燃焼内形状計算結果

B-2-3 推進剤噴射器の設計

B-2-3-1 推進剤噴射器エレメントタイプの選定

ロケットエンジン推進剤噴射器エレメントは同種衝突型，異種衝突型，同軸型に大別される．BE/LOX 推進剤に各エレメントを適用した場合の予測結果を以下に示す．この結果から，本研究では BE/LOX エンジン推進剤噴射器として 3 点異種衝突型エレメントを選定した．なお，採用した 3 点異種衝突型エレメント及び LNG/LOX 同軸型エレメントによる燃焼特性は 2010 年度に共同研究にて取得した³¹⁻³³⁾．

同軸型：BE/LOX エンジンは液-液の推進剤であり，同軸型で推進剤混合に必要な酸化剤と燃料の速度比が十分に確保できない．そのため，シェアによる推進剤混合が促進されず，燃焼効率の低下や不安定燃焼が懸念される．

同種衝突型：同種衝突型エレメントは複数の同心円上にある噴射孔より酸化剤，燃料を噴射し，各噴流を衝突させた後推進剤の混合に至る．同種衝突型エレメントは直径の異なる同心円上の噴射孔を複数設置する必要がある，比較的大型エンジンに適している．しかし，設計対象である無冷却エンジンは小型であり，噴射孔を多数設置できない可能性があり，同種衝突型は適していないと考えられる．

異種衝突型：異種衝突型エレメントは酸化剤，燃料を噴射し両者を衝突させ推進剤を混合する．異種衝突型は同種衝突型と比較して小型エンジンへの適用も可能である．しかし，2 点異種衝突型では BE と LOX の密度並びにエンジン混合比の影響による衝突後噴流方向の制御，BE と LOX の流量差より噴流衝突時の適切な運動量比の実現が困難と考えられ，無冷却エンジンには適していない．一方，3 点異種衝突型では，衝突の組み合わせを F-O-F とし，常温液体の BE に衝突角度を与えることで，比較的安定した推進剤衝突を達成できると考えられる．ただし，LOX に衝突角度を与えた場合は供給温度によりガス化する可能性が懸念される．なお，4 点以上では推進剤噴射器構造が複雑となり，小型な無冷却エンジンには適していないと考えられる．

B-2-3-2 推進剤噴射器エレメントの設計手法

推進剤噴射器エレメントは推進剤流量並びにエレメント組数を基準とする。本研究では後述するエレメント配置を想定し、エレメント組数を 6 とした。エレメント噴射孔直径 d は式(B-14)を変形し、求めた。ここで、流量係数 C_d は共同研究にて実施したエレメント単体燃焼試験結果を反映し、決定した³¹⁻³³⁾。エレメント 1 本当たりの流量 w は酸化と燃料流量の合計をエレメント孔数で除した量であり、LOX は全流量の 1/6、BE は全流量の 1/12 となる。推進剤噴射器差圧 ΔP は一般的に 20%Pc 以上が好ましく、10%以下では不安定燃焼の原因となることが経験的に知られている。

$$w = C_d A \sqrt{2 \Delta P} \quad (\text{B-14})$$

続いて推進剤噴射器エレメントにおける運動量比 (モーメントム比: 以下 R_m) は参考文献 34 に示される最適混合効率を参考に検討した。混合効率最大となるエレメント面積比は式(B-15)により求められる。式中 ρ は流体密度, R は混合比である。 k , b は文献で与えられるパラメータであり³⁴⁾, 3 点異種衝突型エレメントの場合には $k=1.58$, $b=4/7$ と与えられる。添え字 1 は BE, 2 は LOX 側を示す。

$$\left(\frac{a_2}{a_1} \right)_{\max m} = k \left[\frac{1}{2} R^2 \right]^b \quad (\text{B-15})$$

最適 R_m は式(B-16)より求められる。式中 v は流速, m は質量流量である。流速は質量流量, 密度, 流路面積により展開することができるため, 式(B-16)は式(B-17)のように変形できる。なお, (B-17)式中で a_1 面積が 2 倍となるのは一組のエレメントに BE 噴射孔が 2 つ存在するためである。

$$R_m = \frac{v_o m_o}{v_f m_f} \quad (\text{B-16})$$

$$R_m = \frac{v_o m_o}{v_f m_f} = \frac{\frac{m_o}{o a_2} m_o}{\frac{m_f}{f 2 a_1} m_f} = \frac{\frac{m_o^2}{o a_2}}{\frac{m_f^2}{f 2 a_1}} = 2 \frac{m_o^2}{m_f^2} \frac{f}{o} \frac{a_1}{a_2} = 2 R^2 \frac{f}{o} \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{B-17})$$

本設計では以上を示した推進剤噴射器差圧, 最適 R_m を達成できるようエレメント噴射孔の径を決定した。

B-2-3-3 推進剤噴射器エレメント設計結果

3点異種衝突型エレメント概念を図B-5、推進剤噴射器エレメント設計結果を表B-4に示す。同表から推進剤噴射器エレメントは最適Rm, 20%Pc以上の噴射器差圧双方を達成していることがわかる。

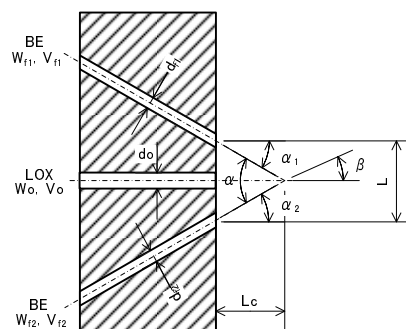


図 B-5 3点異種衝突型エレメント概念

表 B-4 推進剤噴射器エレメント形状設計結果

項目	記号	単位	数値	備考
LOX全流量	WO	[kg/s]	1.535	
BE全流量	WF	[kg/s]	0.830	
エレメント組数	a	[-]	6	
エレメント孔1つ当たりのLOX流量	WO1	[kg/s]	0.256	1エレメント1本 合計6本
エレメント孔1つ当たりのBE流量	WF1	[kg/s]	0.069	1エレメント2本 合計12本
LOX流量係数	Cd_O	[-]	0.768	
バイオエタノール流量係数	Cd_F	[-]	0.761	
LOXエレメント直径	do	[m]	0.00245	
BEエレメント直径	df1, df2	[m]	0.00154	
LOX流速	Vo	[m/s]	46.915	
BE流速	Vf	[m/s]	46.422	
モーメントム比	Rm	-	1.870	
LOX側インジェクタ差圧	ΔPo	[MPa]	2.158	
BE側インジェクタ差圧	ΔPf	[MPa]	1.488	
ΔPo/Pc	ΔPo/Pc	[%]	30.832	
ΔPf/Pc	ΔPf/Pc	[%]	21.255	
衝突角度	α1, α2	[deg.]	20	
エレメント間の距離	L/2	[m]	0.005	
噴射面からの距離	Lc	[m]	0.0137	10[mm]以上になるよう調整

B-2-3-4 推進剤噴射器エレメント配置検討

本設計では、推進剤噴射器エレメントは 6 組構成を想定した。エレメント配置の検討結果を図 B-6 に示す。図は燃焼器噴射面を表している。図中中央部は点火器設置部となる。推進剤噴射器エレメントは壁面近くに配置すると壁面の熱負荷が増加するため、中心に近い位置に配置した。

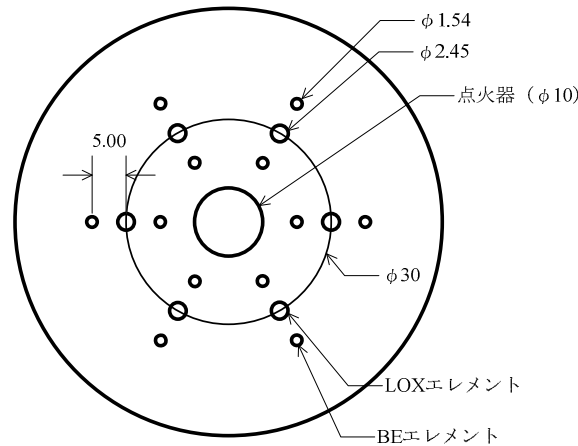


図 B-6 推進剤噴射器エレメント配置検討結果（図中単位：[mm]）

B-2-4 燃焼器構造設計

B-2-4-1 燃焼器厚み検討手法

無冷却エンジンは燃焼中に発生した燃焼ガスの熱に熱放射及び潜熱で耐える必要がある。そのため、燃焼器厚みはエンジン燃焼中に発生する熱及び応力に耐え得る厚みに設計しなければならない。本設計では、燃焼器材料として熱伝導率が高くロケットエンジン燃焼器材料としての利用実績のある銅を選定し、検討を実施した。

設計基準は燃焼中の流入熱量により銅の高温軟化が顕著に現れない 600[K]を温度上限とし、この温度以下になる厚みを求めた。燃焼器厚み検討手法は以下の通りである。

- (a)Bartz の式²¹⁾を利用し、燃焼ガスの熱伝達係数を求める。なお、燃焼ガス側の初期温度は常温とした。
- (b)燃焼ガスと燃焼器壁面温度の差より燃焼器への熱流束を求める。
- (c)燃焼器内表面積を伝熱面積とし、燃焼中の全流入熱量を算出し、燃焼器平均温度が前述した温度上限以下になる容積となる厚みを導出する。

B-2-4-2 燃焼器厚み検討結果

表 B-5 に燃焼器厚み検討結果を示す．同表から，燃焼器厚みは燃焼器円筒部で約 27.8[mm]となり，燃焼器予測重量は約 25[kg]となった．

表 B-5 燃焼器厚み検討結果

項目	単位	銅	備考
燃焼時間	[sec]	5	
密度	[kg/m ³]	8780	
比熱	[J/kg K]	405.5	300[K]と600[K]の平均値を利用
温度上限	[kg/m ³]	600	
必要燃焼器外径	[mm]	93.94	
厚み	[mm]	15.68	燃焼室部分での厚み
燃焼器の重量	[kg]	13.01	

B-2-4-3 構造強度検討手法

本設計では燃焼器構造強度検討手法として，相当応力，衝撃熱応力に対する検討を実施した．相当応力は燃焼時の推力に起因した燃焼器底面に生じる応力と円周方向フープ応力，衝撃熱応力は着火時の急激な温度上昇時に発生する熱衝撃による応力である．これら応力と銅の機械的特性を比較し，前節にて決定した燃焼器厚みの妥当性を検討した．また，第 5 章に記載した再使用化検討と同様の手法を用いて破断繰り返し回数を予測した．

B-2-4-3-1 相当応力計算手法³⁵⁾

相当応力は燃焼器底面に生じる応力 σ_x ，円周方向のフープ応力 σ_y ，これら 2 方向応力に対応したせん断応力 τ_{xy} を利用し，式(B-18)で求められる．

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\sigma_x - \sigma_y \right)^2 + \left(\sigma_y - \sigma_z \right)^2 + \left(\sigma_z - \sigma_x \right)^2 + 6 \left(\tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2 + \tau_{xy}^2 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{B-18})$$

本検討では z 方向応力は考慮しておらず，相当応力は式(B-19)で表される．

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\sigma_x - \sigma_y \right)^2 + \left(\sigma_y \right)^2 + \left(-\sigma_x \right)^2 + 6 \left(\tau_{xy}^2 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{B-19})$$

このとき， σ_x ， σ_y は式(B-20)，(B-21)で求められる．ここで，F は推力[N]，A はノズル出口底面の面積[m²]，P は燃焼器各部の圧力（静圧）[MPa]，d は燃焼器各部の内径[m]，t は燃焼器各部の肉厚[m]である．

$$\sigma_x = \frac{F}{A} \quad (\text{B-20})$$

$$\sigma_y = \frac{Pd}{2t} \quad (\text{B-21})$$

せん断応力 τ_{xy} は σ_x , σ_y の合力となり，式(B-22)より求められる．

$$\tau_{xy} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_x}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{2}\right)^2} \quad (\text{B-22})$$

B-2-4-3-2 相当応力計算結果

相当応力の計算結果を表 B-6 に示す．同表より，最大相当応力は燃焼室での値である約55[MPa]であった．これに対し，銅の引張強度は600[K]で約294[MPa]，耐力は約56[MPa]であり，相当応力は耐力以下であることが確認され，相当応力での塑性変形は生じないと予測できる．

表 B-6 相当応力検討結果

項目	単位	燃焼室	スロート	ノズル出口
燃焼器内径	[m]	0.0626	0.0255	0.0808
燃焼器外径	[m]	0.0939		
厚み	[m]	0.0157	0.0342	0.0066
応力の生じる断面積	[m ²]	3.854E-03	6.417E-03	1.803E-03
負荷圧力	[Pa]	7000000	4057700	109500
推力	[N]	5364.498		
底面にかかる応力	[MPa]	1.392	0.836	2.975
フープ応力	[MPa]	13.973	1.516	0.673
せん断応力	[MPa]	14.043	1.731	3.050
相当応力(安全率2)	[MPa]	55.47	6.55	11.87

B-2-4-3-3 衝撃熱応力計算手法³⁶⁾

衝撃熱応力は式(B-23)より求められる．式中 T_m は燃焼器計算断面の平均温度（外壁は常温，内壁は伝熱計算で求めた温度）， T は初期温度， E は縦弾性係数， α は線膨張係数， ν はポアソン比である．

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} (T_m - T) = \frac{E}{1-\nu} T_0^* \quad (\text{B-23})$$

$$^* = \frac{T_m - T}{T_0}$$

内壁温度は燃焼ガスから燃焼器材料表面までの熱伝達と材料中の熱伝導で伝播する熱量が等しいとし，式(B-24)より求めた．式中 h は燃焼ガス熱伝達係数， λ は熱伝導率， t は肉厚， T_g は計算断面の燃焼ガス温度， T_{wi} は燃焼器内壁表面温度， T_{wo} は燃焼器外壁表面温度である．

$$q = h(T_g - T_{wi}) = -\frac{(T_{wi} - T_{wo})}{t}$$

$$T_{wi} = \frac{1}{h + \frac{1}{t}} \left(hT_g + \frac{1}{t}T_{wo} \right) \quad (\text{B-24})$$

B-2-4-3-4 衝撃熱応力計算結果

衝撃熱応力計算結果を表 B-7 に示す。同表より、最大衝撃熱応力はスロート部の約 168[MPa]である。これに対し、銅の引張強度は 600[K]で約 294[MPa]、耐力は約 56[MPa]であり、衝撃熱応力は引張強度以下であった。ただし、耐力以上であり、燃焼の度に衝撃熱応力による塑性変形が生じると予測された。

表 B-7 衝撃熱応力計算結果

項目	単位	燃焼室	スロート	ノズル出口	平均化円筒	備考
燃焼ガスの熱伝達係数	[W/m ² K]	5766.74	27984.51	15531.37	15531.37	
銅の熱伝導率	[W/mK]	384				
銅の縦弾性係数	[MPa]	104117.3				常温では118[Gpa]. 600[K]では常温の88.23%に低下することを考慮
銅の線膨張係数	[1/K]	0.000017				
ポアソン比	[-]	0.3430				
肉厚	[m]	0.0157	0.0342	0.0066	0.03648	
燃焼ガス温度	[K]	3511.69	3273.55	2038.93	2038.93	
燃焼器外壁表面温度	[K]	288				
燃焼器内外壁表面温度	[K]	902.28	2418.54	655.59	1331.62	
衝撃熱応力	[MPa]	105.572	167.866	150.734	77.071	安全率は1

B-2-4-3-5 熱疲労による破断繰り返し数の検討結果

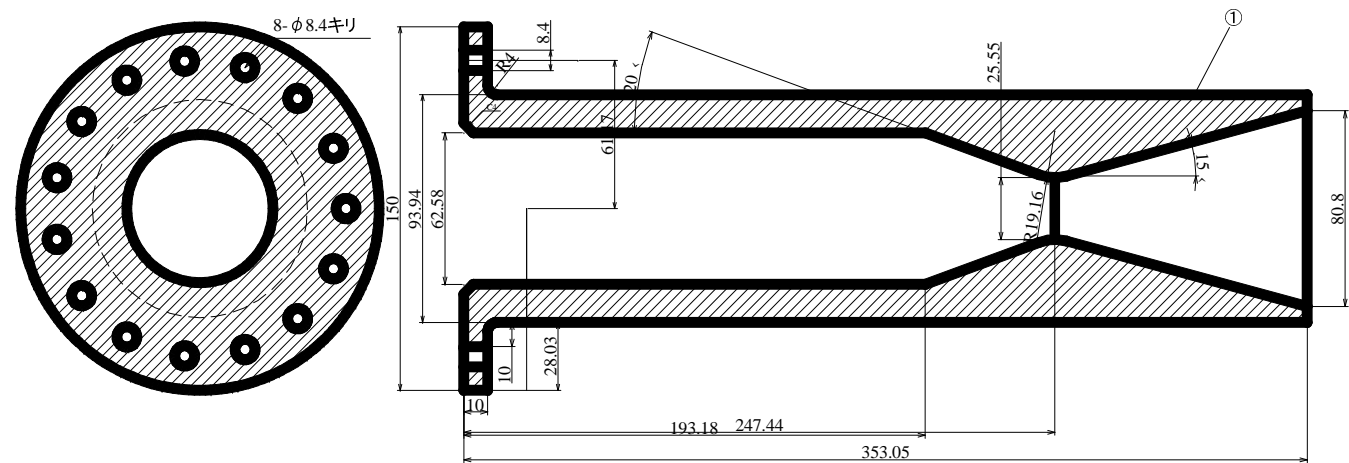
破断繰り返し数の検討結果を表 B-8 に示す。同表の検討は第 5 章で記した再使用化検討と同様の手法である。本検討は形状を平均化し、ノズル出口の熱条件で計算した平均化円筒で評価した。その結果、平均化円筒では安全率を 4 とした場合で破断繰り返し数 21 回となり、無冷却エンジン燃焼器は 21 回程度の燃焼に耐えうると予測できた。

表 B-8 破断繰り返し数の検討結果

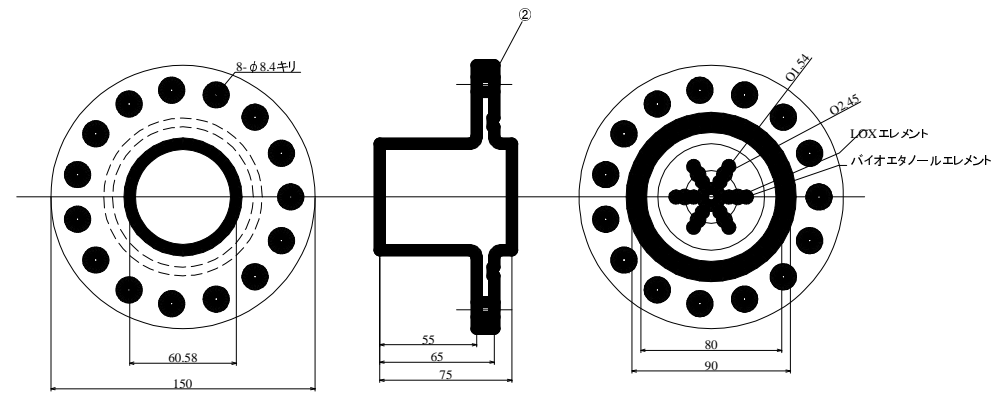
種別	項目名	記号	単位	値	備考
熱疲労損傷	燃焼前冷却材側温度	T_{oi}	K	288	
	燃焼前燃焼ガス側温度	T_{ii}	K	288	
	燃焼中冷却材側温度	T_{os}	K	550	
	燃焼中燃焼ガス側温度	T_{is}	K	750	
	燃焼室材料の熱膨張率	α_c	1/K	1.70E-05	銅の線膨張係数を入力
	修正係数	β	-	1.2	
	燃焼前塑性ひずみ	ε_i	%	0	
	定常燃焼中塑性ひずみ	ε_s	%	-0.340	
	塑性ひずみ	ε_t	%	-0.340	
	全ひずみ範囲	ε_c	%	-0.816	
	破損繰り返し数	N_f	-	800	図5-7より読み取り
	熱疲労損傷	Φ_f	-	0.177	
クリープ損傷	燃焼ガス圧力	P_c	MPaA	26.30	予測された燃焼圧力
	再生冷却溝冷却材圧力	P_{cool}	MPaA	36.82	スロート部の冷却溝では1.4 P_c と仮定
	再生冷却溝幅	a	m	0.002	スロート部冷却溝形状
	再生冷却溝金属の厚み	t	m	0.0012	スロート部冷却溝形状
	1回当たりの燃焼時間	T_1	sec	5	
	圧力差	ΔP	MPaA	10.52	
	最大応力	σ_{max}	MPaA	10.15	
	全燃焼時間	T	sec	708	
	クリープ破断時間	T_r	sec	9720	図5-8より読み取り
	クリープ損傷	Φ_c	-	0.073	
寿命	安全率	s	-	4	
	燃焼回数	N	-	142	寿命（限界損傷量）が1となる値

B-2-5 設計燃焼器の構成

本研究にて設計した燃焼器構成を図 B-8 に示す。同図より無冷却エンジンは燃焼器と推進剤噴射器を分割する構成とした。これは推進剤噴射器を変更することで推進剤噴射器エレメント形状の研究や、LNG/LOX 推進剤を利用した同軸型エレメント燃焼試験の実施も可能とするためである。



(a)燃焼器



(b)推進剤噴射器側

図 B-8 燃焼器の構成 (図中単位 : [mm])

C ロケットエンジン燃焼器製造の課題に関する検討

C-1 検討内容

再生冷却型のロケットエンジン燃焼室は内筒の銅合金に冷却溝があり，外側には内筒に接着して内圧を支える外筒がある．外筒の最も単純な構造として，Ni 電鑄（肉厚 20[mm]程度）を用いた製造方法がある．この方法は単純な構造のため，工程の確立による信頼性確保の観点から望ましい．しかし，Ni 電鑄の製造面から引張特性の結晶方向依存性やマニホールド等装着に伴う溶接部の熱影響による微小クラック等に関して耐熱特性の向上などの課題を有する．

本検討では，結晶方位依存性や溶接時の熱影響，製造時不純物混入の影響評価を目的として，Ni 電鑄の製造工程を改善した金属試験片を用いて機械的特性を調査した．機械的特性については小型引張試験を室温及び液体窒素温度（約 77[K]）にて実施するとともにスモールパンチ（SP）試験により溶接継手部における強度分布を溶融域，熱影響部及び母材（健全部）にわたって分析した．

なお，本検討での Ni 電鑄の工程改善点は下記の通りである³⁷⁾．

- ・厚づけ Ni 電鑄における内部応力緩和
- ・硫黄成分等の不純物成分の削減

C-2 検討結果

本検討の結果得られた知見を以下にまとめる．なお，本検討における詳細な分析結果は参考文献 38 を参照されたい．

- (1) 電子ビーム（EB）溶接継ぎ手の引張強度は電鑄面と溶接線の角度が 45° 方向で最大となり，設計製造時には Ni 電鑄の機械的特性における異方性に十分留意する必要がある．
- (2) 工程改善前の熱影響部は硬度が比較的高く延性に乏しいことが判明し，これが微小クラック等の原因と考えられた．この原因として不純物の硫黄や硫化 Ni が起因しているかは直接的に断定できないが，硫黄含有量の限界が判明し，この限界を超過すると延性低下を生じ溶接性の劣化原因になり得ることがわかった．

以上の結果より，Ni 電鑄の製造工程において硫黄成分等の不純物の削減や溶接線に対する Ni 電鑄面の角度を制御することはロケットエンジン燃焼室製造での強度確保に寄与できる見通しが得られた．

参考文献

- (1) 棚次亘弘, 宇宙科学研究所報告 特集 第46号 2003年3月.
- (2) 富田信之, 鬼頭克巳, 幸節雄二, 長谷川恵一, 前田則一, ロケット工学基礎講義, コロナ社, P74, 2001.
- (3) 青木晶世, 福地重宝郎, 将来型低コストハイブリッドの研究, 日本航空宇宙学会第54回宇宙科学技術連合講演会集, 2010, 2B09.
- (4) T, Hiraiwa. M, Sato. T, Tomita. S, Ohkubo. Y, Saito. and K, Okita, 3rd STAGE for NEXT FLAGSHIP LAUNCH SYSTEM, H-X: CONCEPT AND EVALUATION, 62nd International Astronautical Congress, Cape Town, SA.
- (5) Giovanetti. A. J, Spadaccini. L. J, Szetela. E. J, Deposit Formation and Heat-Transfer Characteristics of Hydrocarbon Rocket Fuels, J. Spacecraft, vol22, No5, pp.594-580, 1985, sept-oct.
- (6) 服部英, 多田旭男, 菊池英一, 瀬川幸一, 射水三, 新しい触媒化学, 三共出版, pp.6-7, 1988.
- (7) S. D. Rosenberg, and M. L. Gage, :Compatibility of Hydrocarbon Fuels with Booster Engine Combustion Chamber Liners, AIAA-88-3215, AIAA/SME/ASME/ASEE 24th Joint Propulsion Conference, July 11-13, 1988, Boston, Massachusetts.
- (8) S, Rosenberg. and M, Gage. :Corrosion Prevention in Copper Combustion Chamber Liners of Liquid Oxygen/Methane Booster Engines, AIAA 90-2119, AIAA/SME/ASME/ASEE 26th Joint Propulsion Conference, July 16-18, 1990, Orlando.
- (9) 吉川正信, ラマン分光法によるダイヤモンド膜の評価, 材料科学 vol28 No3, 日本材料科学会, 1991, pp.133-138.
- (10) 市川 勝監修, 天然ガスの高度利用技術－開発研究の最前線－, NTS 出版, 2001, pp.660-661.
- (11) http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/index.html.
- (12) Corey D, Brown., Conceptual Investigations for a Methane-Fueled Expander Rocket Engine, AIAA 2004-4210, AIAA/SME/ASME/ASEE 40th Joint Propulsion Conference, July 11-14, 2004, Florida.
- (13) S, Rosenberg. and M, Gage., Corrosion Prevention in Copper Combustion Chamber Liners of Liquid Oxygen/Methane Booster Engines, AIAA 90-2119, AIAA/ASME/SAE/ASEE 26th Joint Propulsion Conference, July 16-18, 1990, Orlando.

- (14) 東伸幸, 佐藤正喜, 只野誠, 升岡正, 森谷信一, 青木賢司, 川島秀人, 吉田誠, 沖田耕一, 田村貴史, 丹生謙一, LOX/メタン再生冷却エンジンにおけるサルファアタック・コーキング影響評価試験, 日本航空宇宙学会第52回宇宙科学技術連合講演会集, 2008, pp.1418-1423.
- (15) N, Azuma. M, Sato. M, Tadano. M, Sato. T, Masuoka. S, Moriya. K, Aoki. H, Kawashima. M, Yoshida. K, Okita. T, Tamura and K, Niu, Compatibility of Methane Fuel with LOX/Methane Engine Combustion Chamber Cooling Channels, AIAA Paper 2008-4838, AIAA/ASME/SAE/ASEE 44th Joint Propulsion Conference & Exhibit, July 20-23, 2008, Hartford.
- (16) ゲ・ヴェ・サムソノフ, エス・ヴェ・ドロズドワ, 硫化物便覧－物性と状態図－, p.244, 有限会社 日・ソ通信社, 1974年7月15日発行.
- (17) 境昌宏, 山下晃弘, 純銅板表面に生成する酸化物および硫化物のカソード還元法による評価, 表面技術協会第119会講演大会講演要旨集, 2009, pp.245-246.
- (18) NASA, Hydrocarbon – Fuel/Combustion – Chamber – Liner Materials Compatibility, Final Report, NASA CR – 187104, April 1991.
- (19) 杉岡正敏: 硫化水素の分解による水素の回収, 環境触媒ハンドブック, NTS 出版 2003, pp.952-958.
- (20) 東伸幸, 森谷信一, 只野真, 佐藤政裕, 青木賢司, 小林完, 沖田耕一, 水野孝彦, 丹生謙一, 笹山容資, 東野和幸, LOX/メタン再生冷却エンジンにおける金めっきによるサルファアタック影響抑制効果, 日本航空宇宙学会第54回宇宙科学技術連合講演会, 2010, 3H02.
- (21) Dieter K. Huzel and David H. Huang, MODERN ENGINEERING FOR DESIGN OF LIQUID-PROPELLANT ROCKET ENGINES, American Institute of Aeronautics and Astronautics(AIAA).
- (22) REFPROP, NIST.
- (23) 臺丸谷政志, 小林秀敏, 基礎から学ぶ材料力学, 森北出版, P75, 2004.
- (24) A, Kumakawa. M, Sasaki. M. Takahashi, K. Sato, H. Sakamoto, F. Ono, N. Yatsuyanagi, K. Sano. K, Higashino, Experimental study on liquid methane cooled thrust chambers, International Symposium on Space Technology and Science, 18th, Kagoshima, Japan, May 17-22, 1992. Vols. 1 & 2 . A95-82299, p. 41-50.
- (25) 多屋公平, 石川康弘, 坂口裕之, 森初男, 木元健一, 再生冷却 LNG エンジンの開発と燃焼試験結果, 日本航空宇宙学会第55回宇宙科学技術連合講演会, 2011, 2K10.
- (26) T, Edwards., Liquid Fuels and Propellants for Aerospace Propulsion: 1903-2003”, Journal of Propulsion and Power, Vol. 19, No. 6, November-December 2003.

- (27) Gordon. M. BARROW, PHYSICAL CHEMISTRY FIFTH EDITION, 東京化学同人, 1990.
- (28) NASA, Computer Program for Calculation of Complex chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA SP-273, 1976, March.
- (29) NASA, LOQUID ROCKET ENGINE NOZZLES, NASA SP-8120, 1976, July.
- (30) 小鏝幸雄, 柳川孝二, 勝田秀明, 液酸・液水エンジン(LE-5)の実機型燃焼試験, 昭和 58 年度宇宙輸送シンポジウム, 宇宙科学研究所, 1978 年 12 月 21-23 日.
- (31) Y, Noguchi. Y, Ishikawa. T, Makino. Y, Sasayama. and K, Higashino : The Result of the Single Element Firing Tests of the Supercritical LOX/methane Coaxial Injector, the 28th International Symposium on Space Technology and Science, 2011.6, Okinawa.
- (32) 東野和幸, 湊亮二郎, 中田大将, 吹場活佳, 笹山容資, 牧野隆, 石川康弘, 野口裕一, LOX/LNG 高圧ロケットエンジン燃焼器噴射エレメントに関する実験的研究, 第 51 回航空原動機・宇宙推進講演会, 2011.3, 広島.
- (33) 笹山容資, 東野和幸, 牧野隆, 石川康弘, 野口裕一, バイオエタノールロケットエンジン燃焼器噴射エレメントに関する実験的研究, 日本航空宇宙学会第 55 回宇宙科学技術連合講演会, 2011, 2K11.
- (34) BOBERT W. RIEBLING, Criteria for Optimum Propellant Mixing in Impinging-Jet Ingection Elements, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, Calif.
- (35) 平修二, 現代塑性力学, オーム社, p35, 1976.
- (36) 竹内洋一, 熱応力, 日新出版, p293, 1975.
- (37) H. Sakaguchi, T. Makino and T. Ishibasi “Advanced Nichel Electroforming Technology for The Regenerative Thrust Chamber of the Rocket Engine”, AJCPP2008, Mar 6-8, 2008.
- (38) 東野和幸, 駒崎慎一, 笹山容資, 木元健一, 坂口裕之, 石橋利幸, ロケット燃焼室におけるニッケル電鍍特性向上に関する基礎研究, 日本航空宇宙学会論文集, 2010.5, vol58 号, No.676, pp146-151.

公表記録

本研究の遂行に関する公表記録を以下にまとめる。

1 掲載論文・著書

- (1) 笹山容資, 境昌宏, 小林隆夫, 杉岡正敏, 東野和幸, 東伸幸, 青木賢司, 小林完, 沖田耕一, LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタック防止に関する研究-特に金メッキの防止効果について-, 日本航空宇宙学会論文集, 2011.5, vol59, No. 688 pp 109-118.
- (2) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 湊亮二郎, 大屋俊輔, 笹山容資, グラファイトコーティングを利用した再生冷却型 LNG ロケットエンジンのコーキング抑制, 日本航空宇宙学会論文集, 2010.5, vol58 号, No.676, pp138-145.
- (3) 東野和幸, 駒崎慎一, 笹山容資, 木元健一, 坂口裕之, 石橋利幸, ロケット燃焼室におけるニッケル電鍍特性向上に関する基礎研究, 日本航空宇宙学会論文集, 2010.5, vol58 号, No.676, pp146-151.
- (4) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 境昌宏, 湊亮二郎, 笹山容資, 大塚雅也, 沖田耕一, 青木賢司, 川島秀人, 東伸幸, LNG サルファアタック・コーキングに関する基礎研究, 日本航空宇宙学会論文集, 2009.11, vol57 号, No.670, pp445-452.
- (5) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 湊亮二郎, 丸祐介, 笹山容資, 大塚雅也, 牧野隆, 坂口裕之, LNG ロケットエンジンのメタンコーキング特性に関する基礎研究, 日本航空宇宙学会論文集, 2009.5, vol57, No. 664 pp 210-216.
- (6) Minato, R., Higashino, K., Sugioka, M. and Sasayama, Y., Control of LNG pyrolysis and Application to Regenerative Cooling Rocket Engine, Heat Exchanger - Basics Design Applications, InTech, Book edited by:Prof. Dr. Ing. Jovan Mitrovic.

2 国際学会

- (1) Y, Noguchi. Y, Ishikawa. T, Makino. Y, Sasayama. and K, Higashino : The Result of the Single Element Firing Tests of the Supercritical LOX/methane Coaxial Injector, the 28th International Symposium on Space Technology and Science, 2011.6, Okinawa.

- (2) R, Minato. K, Higashino. M, Sugioka. T, Kobayashi. S, Oya. Y. Sasayama., LNG Rocket Engine with Coking Inhibited Regenerative Cooling System, Proceedings of 16th AIAA/DLR/DGLR International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, AIAA-2009-7392, oct 19-22, 2009, Bremen.
- (3) K, Higashino. M, Sugioka. T, Kobayashi. R, Minato. Y, Maru. Y. Sasayama. M, Otsuka. T, Makino. and H, Sakaguchi., Fundamental Study on Coking Characteristics of LNG Rocket Engines, AIAA/SME/ASME/ASEE 44th Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA-2008-4753, July 20-23, 2008, Hartford.

3 国内学会

- (1) 笹山容資, 東野和幸, 牧野隆, 石川康弘, 野口裕一, バイオエタノールロケットエンジン燃焼器噴射エレメントに関する実験的研究, 日本航空宇宙学会第 55 回宇宙科学技術連合講演会, 2011.12.
- (2) 東野和幸, 笹山容資, 杉岡正敏, 寺田利幸, バイオエタノールロケットエンジンの高温高圧での材料適合性に関する実験的研究, 日本航空宇宙学会第 55 回宇宙科学技術連合講演会, 2011.12.
- (3) 東野和幸, 湊亮二郎, 中田大将, 吹場活佳, 笹山容資, 牧野隆, 石川康弘, 野口裕一, LOX/LNG 高圧ロケットエンジン燃焼器噴射エレメントに関する実験的研究, 第 51 回航空原動機・宇宙推進講演会, 2011.3, 広島.
- (4) 前田大輔, 笹山容資, 湊亮二郎, 小林隆夫, 杉岡正敏, 棚次亘弘, 東野和幸, 熱分解吸熱反応燃料としてのメチルシクロヘキサンの分解特性, 第 11 回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 札幌, 2011.2.
- (5) 笹山容資, 杉岡正敏, 東野和幸, 東伸幸, 平岩徹夫, 沖田耕一, バイオエタノールロケットエンジンの材料適合性に関する実験的研究, 日本航空宇宙学会第 54 回宇宙科学技術連合講演会, 静岡, 2010.11.
- (6) 東伸幸, 森谷信一, 只野真, 佐藤政裕, 青木賢司, 小林完, 沖田耕一, 水野孝彦, 丹生謙一, 笹山容資, 東野和幸, LOX/メタン再生冷却エンジンにおける金めっきによるサルファアタック影響抑制効果, 日本航空宇宙学会第 54 回宇宙科学技術連合講演会, 静岡, 2010.11.
- (7) 笹山容資, 湊亮二郎, 境昌宏, 小林隆夫, 杉岡正敏, 東野和幸, LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタックおよびコーキングに関する研究, 第 7 回 HASTIC 学術講演会, 札幌, 2010.3.
- (8) 前田大輔, 笹山容資, 湊亮二郎, 小林隆夫, 杉岡正敏, 東野和幸, 棚次亘弘, EF としてのメチルシクロヘキサンの熱分解特性, 第 7 回 HASTIC 学術講演会, 札幌, 2010.3.

- (9) 笹山容資, 杉岡正敏, 東野和幸, 東伸幸, 青木賢司 (他 4 名), LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタック防止に関する研究-特に金メッキの特性評価-, 日本航空宇宙学会第 53 回宇宙科学技術連合講演会, 京都, 2009.9.
- (10) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 湊亮二郎, 大屋俊輔, 笹山容資, グラファイトコーティングによる LNG ロケットエンジンの再生冷却管内のコーキング抑制, 日本航空宇宙学会第 53 回宇宙科学技術連合講演会, 京都, 2009.9.
- (11) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 湊亮二郎, 笹山容資, 大屋俊輔, 次世代ロケット用燃料としての LNG の化学的特性, 日本化学学会北海道支部 2009 年夏季研究発表会, 苫小牧, 北海道, 2009.7.
- (12) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 大屋俊輔, 笹山容資 (他 3 名), 次世代ロケット燃料としての LNG の特性, 第 9 回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 札幌, 北海道, 2009.2.
- (13) 東野和幸, 杉岡正敏, 笹山容資, 大塚雅也, 青木賢司 (他 6 名), LNG サルファアタック・コーキングに関する基礎研究, 日本航空宇宙学会第 52 回宇宙科学技術連合講演会, 淡路島, 2008.11.
- (14) 東野和幸, 駒崎慎一, 笹山容資, 木元健一, 坂口裕之, 石橋利幸, ロケット燃焼室におけるニッケル電鍍特性向上に関する基礎研究, 日本航空宇宙学会第 52 回宇宙科学技術連合講演会, 淡路島, 2008.11.
- (15) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 湊亮二郎, 丸祐介, 笹山容資, 大塚雅也 (他 2 名), 次世代ロケット用燃料としてのメタンの特性, 第 8 回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 札幌, 北海道, 2008.1.
- (16) 東野和幸, 杉岡正敏, 湊亮二郎, 笹山容資, 大塚雅也, 牧野隆, 坂口裕之 (他 2 名), 推進系基盤技術: LNG ロケットエンジンのコーキング特性に関する基盤研究, 日本航空宇宙学会第 51 回宇宙科学技術連合講演会, 札幌, 2007.10.

4 学術雑誌

- (1) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 湊亮二郎, 笹山容資, 牧野隆, 坂口裕之 (他 2 名), LNG ロケットエンジンのメタンコーキング特性に関する基礎研究, 室蘭工業大学紀要, 2009.2, 第 58 号, pp9-15.
- (2) 東野和幸, 杉岡正敏, 笹山容資, 大塚雅也, 青木賢司 (他 6 名), LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタックおよびコーキングに関する基礎研究, 室蘭工業大学紀要, 2009.2, 第 58 号, pp17-23.

謝辞

本論文の終わりに臨み、本研究の遂行にあたり終始懇切なる御指導，御鞭撻を賜りました本学航空宇宙機システム研究センター 東野和幸教授に心より厚く感謝の意を表します。また，本研究以外にも様々な研究で学び活動する機会を与えて頂いただけでなく，多方面での御助言，御指導を賜り，修士課程を含む5年間を大変有意義に過ごすことが出来ました。

本研究の遂行にあたり終始懇切なる御指導，御鞭撻を賜り，航空宇宙機システム研究センターにて様々な研究活動を行う機会を与えて頂いた本学航空宇宙機システム研究センター 棚次亘弘特任教授に心より厚く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，化学の面より貴重な御指導，御助力を賜りました本学航空宇宙機システム研究センター 杉岡正敏特任教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，御指導，御助力を賜りましたもの創造系領域 境昌宏講師に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，御指導，御助力を賜りました航空宇宙機システム研究センター 湊亮二郎助教に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，御指導，御助力を賜りました技術部 小林隆夫技官に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，貴重な御指摘，御助力を賜りました株式会社 IHI 牧野隆様，株式会社 IHI エアロスペース 坂口裕之様，宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 青木賢司様，東伸幸様に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行に対し，苦楽を共にし，私を支えてくださった航空宇宙システム工学専攻修士課程2年 寺田利幸君，1年 泉俊太郎君，航空宇宙機システム研究センター研究生 牟田龍平君に深く感謝の意を表します。

最後に日頃より様々な面でご協力を頂きました航空宇宙システム工学専攻の皆様へ深く感謝の意を表します。

2011 年 12 月 22 日

室蘭工業大学大学院工学研究科
博士後期課程 航空宇宙システム工学専攻
笹山 容資